

Sinteza i karakterizacija čvrstih otopina iz sustava ZrO₂-Y₂O₃

Babić, Viktoria

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:888598>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-20**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Viktorija Babić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja Viktoria Babić

Predala je izrađen diplomski rad dana: 21. rujna 2017.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Dr. sc. Goran Štefanić, znanstveni savjetnik, Institut Ruđer
Bošković, Zagreb

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 26. rujna 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Viktorija Babić
SINTEZA I KARAKTERIZACIJA ČVRSTIH
OTOPINA IZ SUSTAVA $ZrO_2-Y_2O_3$
DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Voditelj rada:

Dr. sc. Goran Štefanić, znan. savj.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

Dr. sc. Goran Štefanić, znan. savj.

Zagreb, rujan 2017.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Zavodu za fiziku materijala Instituta Ruđer Bošković pod vodstvom znanstvenog savjetnika dr. sc. Gorana Štefanića. Zahvaljujem se Goranu na predloženoj temi i velikoj pomoći i strpljenju prilikom izvedbe i izrade ovog diplomskog rada. Hvala i Jasminu Foriću, tehničaru zavoda, na asistenciji pri pripremi uzoraka.

Želim se i zahvaliti svom mentoru, prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici na prijedlogu da diplomski rad izradim na IRB-u.

Hvala svim kolegama i prijateljima na pomoći i podršci tijekom studiranja.

Posebnu zahvalnost iskazujem cijeloj svojoj obitelji koja me je uvijek podržavala. Najveće hvala mojim roditeljima na strpljenju i razumijevanju tijekom svih ovih godina studiranja. Bez vas ovo ne bi bilo moguće.

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA ČVRSTIH OTOPINA IZ SUSTAVA ZrO_2 - Y_2O_3

Sažetak

Amorfni prekursori sustava ZrO_2 - Y_2O_3 s različitim molarnim udjelima cirkonija i itrija (od 0 do 100%) dobiveni su sutaloženjem iz vodenih otopina nitratnih soli dodatkom amonijaka do $pH = 10,4$. Kristalizacija polaznih amorfnih uzoraka provedena je primjenom dviju različitih sintetskih metoda: hidrotermalnim tretmanom pri temperaturi od $150\text{ }^{\circ}C$ kroz 24 sata, te žarenjem na zraku, tijekom 2 sata na temperaturama od $400\text{ }^{\circ}C$, $600\text{ }^{\circ}C$, $800\text{ }^{\circ}C$ i $1000\text{ }^{\circ}C$.

Strukturna analiza produkata kristalizacije provedena je rendgenskom difrakcijom na prahu (XRPD) i Ramanovom spektroskopijom, a morfologija i veličina kristalnih zrnaca su praćeni pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM). Temperatura kristalizacije amorfnih prekursora s udjelom itrija do 20 mol% određena je pomoću razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC). Kvantitativna analiza kristalnih produkata je provedena primjenom Rietveldovog utočnjavanja difraktograma praha. Precizno određivanje parametara jedinične ćelije čvrstih otopina ZrO_2 - i Y_2O_3 -tipa provedeno je Rietveldovim utočnjavanjem difraktograma produkata kristalizacije s dodanim standardom (silicij).

Dobiveni rezultati su pokazali da ugradnja manje od 20 mol% itrijevih iona stabilizira tetragonski polimorf ZrO_2 , dok ugradnja 20 ili više mol% itrija dovodi do stabilizacije kubičnog polimorfa ZrO_2 . Volumen jedinične ćelije čvrste otopine ZrO_2 tipa linearno raste s porastom udjela itrija, a ta linearna ovisnost se nastavlja i prijelazom u čvrste otopine Y_2O_3 tipa. Rezultati SEM analize i analize proširenja difrakcijskih linija su pokazali da porast temperature žarenja uzoraka dovodi do povećanja kristalnih zrnaca, a porast udjela dopiranog kationa do smanjenja kristalnosti.

Ključne riječi

ZrO_2 , cirkonijev dioksid stabiliziran itrijem, sutaloženje, hidrotermalni tretman

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOLID SOLUTIONS IN THE ZrO_2 - Y_2O_3 SYSTEM

Summary

Amorphous ZrO_2 - Y_2O_3 precursors with different molar fractions of zirconium and yttrium (from 0 to 100%) were obtained by coprecipitation from aqueous solution of nitrate salts by addition of ammonia to pH = 10.4. Crystallization of the starting amorphous samples was carried out using two different synthetic methods: hydrothermal treatment at 150 °C for 24 hours and annealing in air for 2 hours at temperatures of 400 °C, 600 °C, 800 °C and 1000 °C.

Structural analysis of crystallization products was performed by X-ray powder diffraction (XRPD) and Raman spectroscopy, and morphology and the size of crystalline grains were monitored by a scanning electron microscope (SEM). The crystallization temperature of the amorphous precursors with an yttrium content of up to 20 mol% was determined using the differential scanning calorimetry (DSC). Quantitative analysis of crystalline products was carried out using Rietveld's refinement of the powder diffraction images. Precise determination of the parameters of unit cell of solid solutions ZrO_2 - and Y_2O_3 -type was carried out by Rietveld's refinement of the diffraction images of the products of crystallization with an added standard (silicon).

The obtained results have shown that the incorporation of less than 20 mol% of yttrium ions stabilizes the tetragonal polymorph ZrO_2 , while the incorporation of 20 or more mol% of the yttrium leads to stabilization of the ZrO_2 cubic polymorph. The volume of solid cell ZrO_2 type cell line grows linearly with the increase of yttrium, and this linear dependence is continued in the transition to a solid Y_2O_3 type solution. The results of SEM analysis and the analysis of broadening the diffraction lines have shown that the increasing heating temperature leads to the increase of crystalline grains, and the increasing the amount of the doped cation leads to the reduction of crystallinity.

Key words

ZrO_2 , yttria stabilized zirconia, coprecipitation, hydrothermal treatment

Sadržaj

1	UVOD.....	1
2	OPĆI DIO.....	2
2.1	Kristalna struktura cirkonijevog dioksida.....	2
2.1.1	Monoklinski ZrO_2	4
2.1.2	Tetragonski ZrO_2	5
2.1.3	Kubični ZrO_2	6
2.2	Kristalna struktura itrijevog (III) oksida.....	7
2.3	Stabilizacija strukture ZrO_2	8
2.4	Itrijem stabiliziran cirkonijev dioksid.....	9
2.4.1	Transformacijsko povećanje žilavosti.....	10
2.5	Metode sinteze ZrO_2 - Y_2O_3	11
2.6	Metode karakterizacije.....	13
2.6.1	Rendgenska difrakcijska analiza.....	13
2.6.2	Ramanova spektroskopija.....	14
2.6.3	Pretražni elektronski mikroskop.....	15
2.6.4	Razlikovna pretražna kalorimetrija.....	15
3	EKPERIMENTALNI DIO.....	17
3.1	Materijali i priprava uzoraka.....	17
3.1.1	Sinteza ZrO_2 - Y_2O_3 amorfnih prekursora.....	17
3.1.2	Hidrotermalni tretman.....	19
3.1.3	Kristalizacija žarenjem na zraku.....	19
3.2	Karakterizacija ZrO_2 - Y_2O_3 uzoraka.....	20
3.2.1	Rendgenska difrakcijska analiza.....	20
3.2.2	Ramanova spektroskopija.....	21
3.2.3	Pretražni elektronski mikroskop.....	23

3.2.4	Razlikova pretražna kalorimetrija	23
4	REZULTATI I RASPRAVA.....	24
4.1	Rezultati rendgenske difrakcije	24
4.1.1	Fazna analiza	24
4.1.2	Parametri jedinične ćelije	44
4.2	Rezultati Ramanove spektroskopije.....	48
4.3	Rezultati pretražnog elektronskog mikroskopa	54
4.3.1	Raspodjela veličine čestica	65
4.4	Rezultati razlikovne pretražne kalorimetrije.....	69
5	ZAKLJUČAK.....	70
6	LITERATURA	71
7	Prilozi	74
7.1	<i>Popis tablica</i>	74
7.2	<i>Popis slika</i>	75
8	Životopis.....	79

1 UVOD

Nanostrukture cirkonijevog dioksida (ZrO_2), ističu se svojim izvanrednim svojstvima: stabilnost pri visokim temperaturama, otpornost na oksidaciju i redukciju, poroznost, mehanička čvrstoća, tvrdoća, žilavost (otpornost na udar i habanje), niska toplinska vodljivost, otpornost na koroziju, toplinska stabilnost, pH stabilnost, netoksičnost i dobra biokompatibilnost.

Zbog navedenih svojstava ZrO_2 materijala javio se interes za njihovu uporabu u raznim primjenama poput: senzora kisika, nanoelektronskim uređajima, elektrolitima u gorivim ćelijama, pretvaračima solarne energije, piezoelektričnim uređajima, keramičkim kondenzatorima, optičkim pojačalima, te dentalnim keramikama.

Kao materijal za izradu dentalnih keramika danas se najčešće koristi tetragonski polimorf ZrO_2 stabiliziran dodatkom itrijevog oksid (Y_2O_3). Itrijev oksid se vrlo često dodaje, kako bi se stabilizirali visokotemperaturni polimorfi cirkonijevog dioksida (tetragonski i kubični polimorf), pri sobnoj temperaturi, te kako bi se poboljšala fizikalna svojstva dobivenog materijala.

2 OPĆI DIO

2.1 Kristalna struktura cirkonijevog dioksida

Prostorni raspored atoma u cirkonijevom dioksidu karakteriziran je s više različitih kristalnih struktura (polimorfizam). Ovisno o temperaturi cirkonijev dioksid se javlja u obliku triju različitih kristalnih struktura: monoklinski ZrO_2 , tetragonski ZrO_2 i kubični ZrO_2 (tablice 1 i 2) [1-6].

Tablica 1. Kristalne faze cirkonijevog dioksida

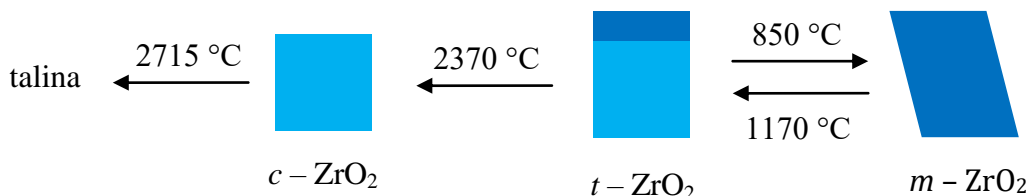
KRISTALNA FAZA	ρ / gcm^{-3}	$t / ^\circ\text{C}$	KOORDINACIJA		
			Zr	O ₁	O ₂
monoklinska	5,6	<1170	7	3	4
tetragonska	6,1	1170-2370	8	4	4
kubična	6,27	2370-2715	8	4	4

Tablica 2. Kristalografske značajke polimorfnih struktura ZrO_2

	monoklinski ZrO_2	tetragonski ZrO_2	kubični ZrO_2
a / nm	0,5145	0,35781	0,51291
b / nm	0,52075	0,35781	0,51291
c / nm	0,53107	0,51623	0,51291
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	99,23	90	90
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
V / nm^3	0,14045	0,06609	0,1349
prostorna skupina	$P12_1/c1$	$P4_2/nmc$	$Fm\bar{3}m$

Monoklinski polimorf cirkonijevog dioksida termodinamički je stabilan pri sobnoj temperaturi. Ta je kristalna faza stabilna do 1170 °C, a iznad te temperature prelazi u tetragonski polimorf koji je stabilan do temperature 2370 °C. Iznad temperature od 2370 °C, pa sve do temperature taljenja, na 2715 °C, termodinamički je stabilan kubični

polimorf ZrO_2 [7]. Shematski prikaz faznih promjena cirkonijskog dioksida prikazan je na slici 1.

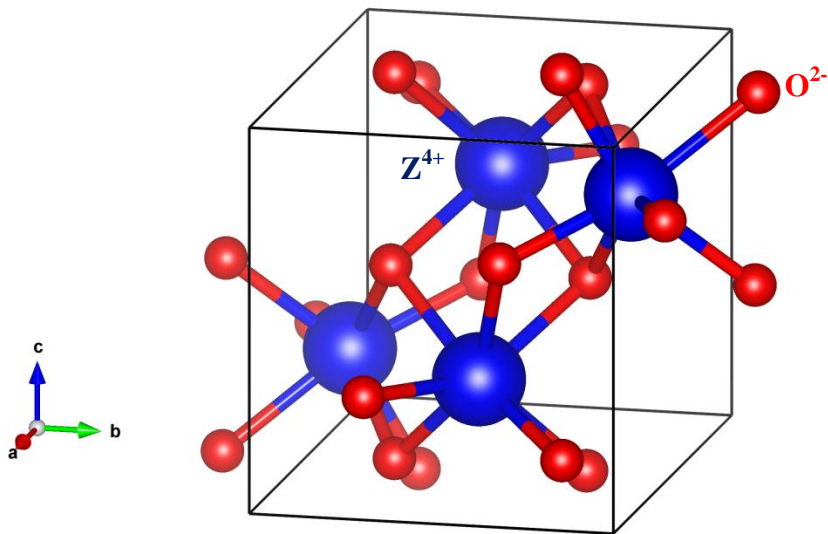


Slika 1. Shematski prikaz faznih promjena cirkonijskog dioksida

Zbog pojave polimorfizma, čisti cirkonijski dioksid se ne može koristiti pri visokim temperaturama, jer hlađenjem ZrO_2 dolazi do prijelaza iz tetragonske u monoklinsku fazu praćenog povećavanjem volumena od 3 do 4 %. Ta reverzibilna promjena počinje pri hlađenju s $\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ (slika 1) i uzrokuje naprezanje te nastanak pukotina i defekata u keramičkom materijalu. [7].

Pri visokim tlakovima moguća je i pojava četvrtog polimorfa ZrO_2 rompske strukture [3]. Pored navedenih kristalnih faza, priprema ZrO_2 prahova taložnim metodama može dovesti do nastanka amorfno ZrO_2 koji najčešće kristalizira na temperaturi iznad $400\text{ }^\circ\text{C}$ [8].

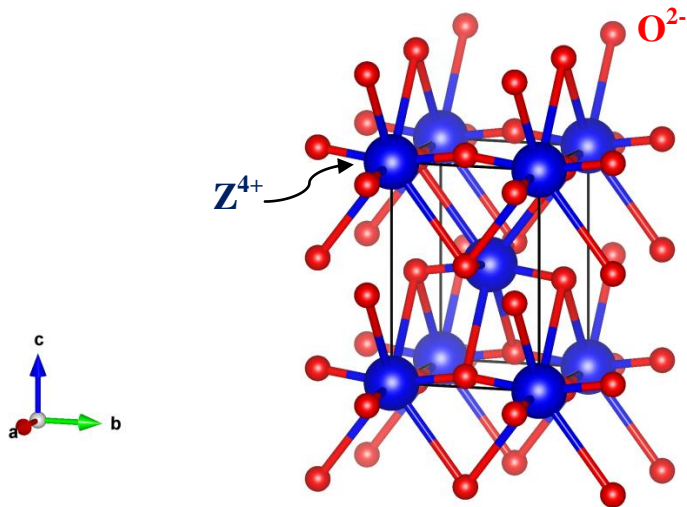
2.1.1 Monoklinski ZrO_2



Slika 2. Jedinična ćelija monoklinskog ZrO_2

U monoklinskom polimorfu cirkonijevog dioksida (slika 2) [4,9] Zr^{4+} ioni imaju koordinacijski broj sedam za kisikove ione koji zauzimaju tetraedarske međuprostore. Prosječni razmak između cirkonijevog iona i tri od sedam kisikovih iona iznosi 0,207 nm, dok je prosječni razmak između cirkonijevog iona i preostalih četiri kisikovih iona 0,221 nm. Zbog navedene razlike u Zr – O udaljenostima jedan od kuteva ($134,3^\circ$) značajno se razlikuje od tetraedarskog kuta ($109,5^\circ$) [10].

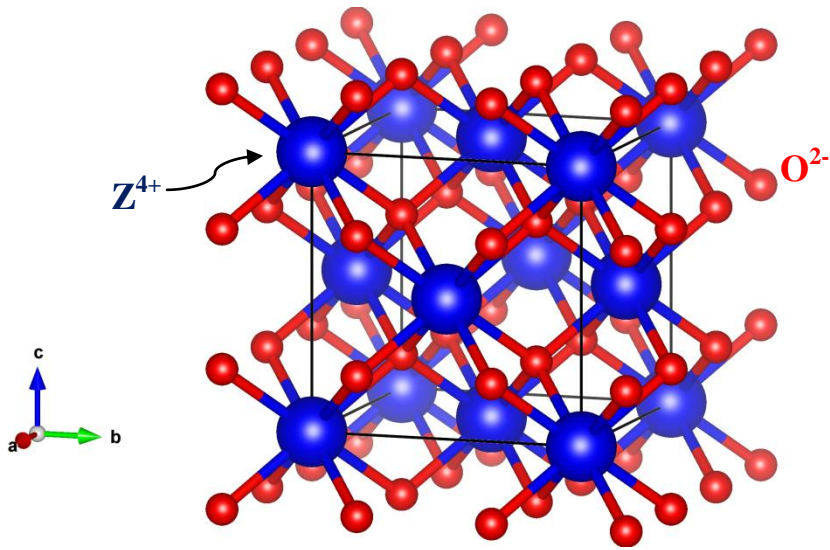
2.1.2 Tetragonski ZrO_2



Slika 3. Jedinična ćelija tetragonskog ZrO_2

Tetragonski polimorf cirkonijevog dioksida (slika 3) [5,9] ima oblik pravilne prizme s pravokutnim stranama. Ioni Zr^{4+} imaju koordinacijski broj osam, a oblik je također iskrivljen, jer su četiri kisikova iona na udaljenosti od 0,2065 nm u obliku tetraedra, dok su preostala četiri kisikova iona na razmaku od 0,2455 nm u tetraedru koji je produžen i zarotiran za 90° [10].

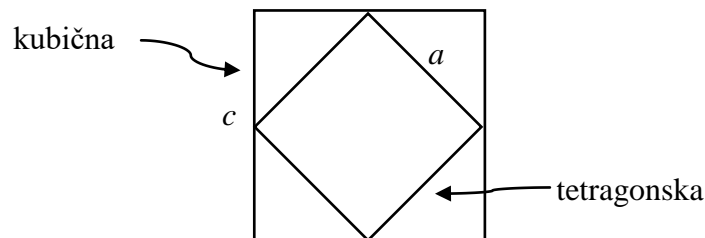
2.1.3 Kubični ZrO₂



Slika 4. Kubična faza ZrO₂

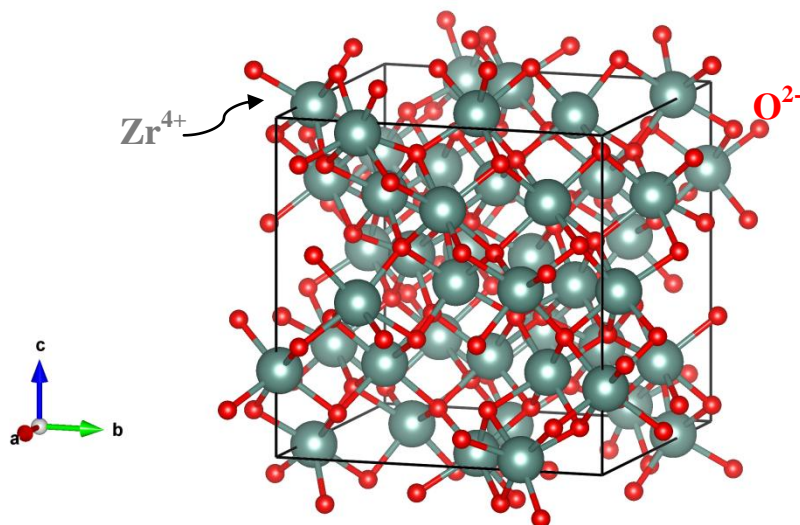
Struktura kubičnog cirkonijevog dioksida (slika 4) [6,9] može se prikazati pomoću jednostavne kubične rešetke kao kod minerala fluorita, pri čemu osam kisikovih iona zauzimaju tetraedarske međuprostore kubične rešetke kationa [10].

Kubična struktura cirkonijevog dioksida može se promatrati kao poseban slučaj tetragonske strukture, kada je omjer parametara ćelije $c/a = 1$ (dok je kod tetragonske strukture taj omjer $c/a = \sqrt{2}$) a kisikovi anioni duž jedne od kubičnih osi do njihove središnje pozicije u jediničnoj ćeliji [8,11]. Razlika u geometriji između tetragonske i kubične strukture prikazana je na slici 5.



Slika 5. Razlika u geometriji između tetragonske i kubične strukture

2.2 Kristalna struktura itrijevog (III) oksida



Slika 6. Jedinična ćelija Y_2O_3

Itrijev (III) oksid (slika 6) [9,12] je pri sobnoj temperaturi kubične kristalne strukture. Njegove kristalografske značajke prikazane su u tablici 3 [12]. Kubična kristalna struktura pri temperaturi ~ 2377 °C prelazi u heksagonski oblik [13].

Tablica 3. Kristalografske značajke strukture Y_2O_3

	Y_2O_3
a/ nm	0,10604
b/ nm	0,10604
c/ nm	0,10604
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
V/ nm^3	1,19236
prostorna skupina	$Ia\bar{3}$

Jedinična ćelija Y_2O_3 sadrži ukupno 80 atoma, 48 kisikovih i 32 itrijeva. Iako se njegova struktura možda čini kompleksna, jedinična ćelije može se pojednostavljeno promatrati kao 8 jediničnih ćelija kubičnog ZrO_2 , ali budući da trovalentni itrijev atom (Y^{3+}) zamjenjuje cirkonijev (Zr^{4+}) samo su tri četvrtine kisikovih pozicija okupirane. [14]

Sličnost kristalnih struktura kubičnog ZrO_2 i strukture Y_2O_3 odražava se i u maksimumima dobivenim rendgenskom difrakcijom, jer oba metala imaju iste položaje u prostoru, neki položaji su na difraktogramu isti.

2.3 Stabilizacija strukture ZrO_2

Transformaciju čistog ZrO_2 iz *m*-faze u *t*-fazu prati povećanje volumena od 3 do 4 %, što nadmašuje maksimalnu elastičnost materijala te uzrokuje pucanje i strukturne defekte. Zbog ove pojave čisti ZrO_2 nije pogodan za uporabu [15].

Pojam stabilizacija označava snižavanje temperature transformacije iz visokotemperaturne tetragonske ili kubične faze ZrO_2 u monoklinsku fazu, što omogućava zadržavanje visokotemperaturnih struktura ZrO_2 , pri sobnoj temperaturi, a time se zadržava kontrola nad naprežanjem uzrokovanim $t \rightarrow m$ faznim prijelazom [16]. Stabilizacija se postiže miješajući ZrO_2 s metalnim oksidima (najčešće metalnim oksidima većeg ionskog radijusa i/ili manjeg oksidacijskog broja od Zr^{4+} iona), kao što su MgO, CaO, Y_2O_3 ili CeO_2 . Dodatkom različitih količina stabilizatora može se postići djelomična ili potpuna stabilizacija visokotemperaturnih polimorfa ZrO_2 , pri čemu manji udjeli dovode do stabilizacije tetragonskog, a veći udjeli do stabilizacije kubičnog polimorfa ZrO_2 . Stabilizacijom visoko-temperaturnih polimorfa ZrO_2 mogu se dobiti keramički materijali s izvrsnim svojstvima, kao što su: visoka otpornost na savijanje i lom, visoka tvrdoća, odlična kemijska otpornost i dobra ionska vodljivost.

Stabilizacija ZrO_2 može rezultirati sljedećim oblicima [17]:

- a.) djelomice stabilizirani cirkonijev dioksid (eng. partially stabilized zirconia, skr. PSZ)
- b.) tetragonski polikristali cirkonijevog dioksida (eng. tetragonal zirconia polycrystals, skr. TZP)
- c.) potpuno stabilizirani cirkonijev dioksid (eng. fully stabilized zirconia, skr. FSZ)

2.4 Itrijem stabiliziran cirkonijev dioksid

Itrijem stabiliziran cirkonijev dioksid (YSZ) koristi se kao čvrsti elektrolit u gorivim člancima, kao premaz za toplinske barijere u motoru plinske turbine, za izradu kisikovih senzora te za izradu dentalnih i medicinskih biokeramika.

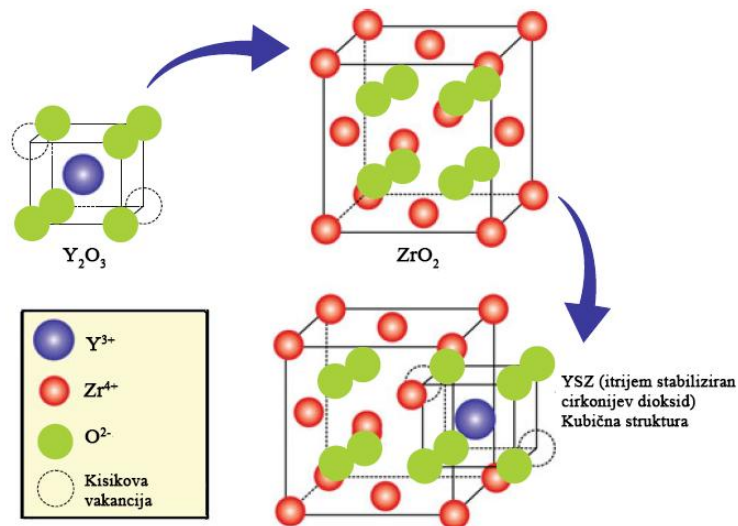
Ioni Y^{3+} su topljiv u cirkonijevom dioksidu, u velikom području koncentracija i mogu se koristiti za stabilizaciju tetragonske i kubične faze [15].

Keramike temeljene na ZrO_2 razlikuju se u mehaničkim svojstvima koja su navedena u tablici 4 [15]. U ZrO_2 - Y_2O_3 sustavu, idealna mikrostruktura za visoku čvrstoću i tvrdoću je tetragonska faza s monodisperznim zrcima (0,2-1 μm) koja sadrži otprilike 3 mol% Y_2O_3 . [15].

Tablica 4. Mehanička svojstva raznih tipova cirkonijske keramike

tip ZrO_2 keramike	PSZ	FSZ	TZP
gustoća, g/cm ³	5,5	5,65	6,04
Vickerova tvrdoća, Hv	1100	1300	1300
savojna čvrstoća, MPa	400-620	700	1200
Youngov modul, GPa	200	222	206
žilavost, MPa m ^{1/2}	6	4	6-7

Potpuno stabilizirani cirkonijev dioksid (FSZ) ima kubičnu strukturu kao rezultat uvođenja od 6 do 10 mol% Y_2O_3 . Ovaj oblik pokazuje visoku ionsku vodljivost pri povišenim temperaturama, ali je njegova upotreba ograničena zbog slabe otpornosti na toplinske udare i niske mehaničke čvrstoće. Materijali koji sadrže od 4 do 5 mol% Y_2O_3 (PSZ) sastoje se od mješavine kubičnog i tetragonskog polimorfa ZrO_2 , te pokazuju dobru mehaničku čvrstoću i otpornost, ali nižu ionsku vodljivost od potpuno stabiliziranog ZrO_2 sustava. Tetragonski polikristali cirkonijevog dioksida (TZP) s od 1 do 3 mol% Y_2O_3 imaju najsitnija zrnca, te pokazuje najveću žilavost na sobnoj temperaturi [18].



Slika 7. Struktura itrijem stabiliziranog cirkonijeva dioksida

Stabilizirajući Y^{3+} ioni zamjenjuju Zr^{4+} ione u kristalnoj rešetci te zbog manje valencije uzrokuju velik broj kisikovih vakancija u kristalnoj rešetci (slika 7). Da bi se održala bilanca naboja, jedna kisikova vakancija stvara se za svaki par itrijevih atoma, što rezultira porastom ionske vodljivosti. Kisikove vakancije, ovisno o njihovoj količini, stabiliziraju tetragonsku ili kubičnu kristalnu strukturu i sprječavaju prijelaz u monoklinsku strukturu [19,20].

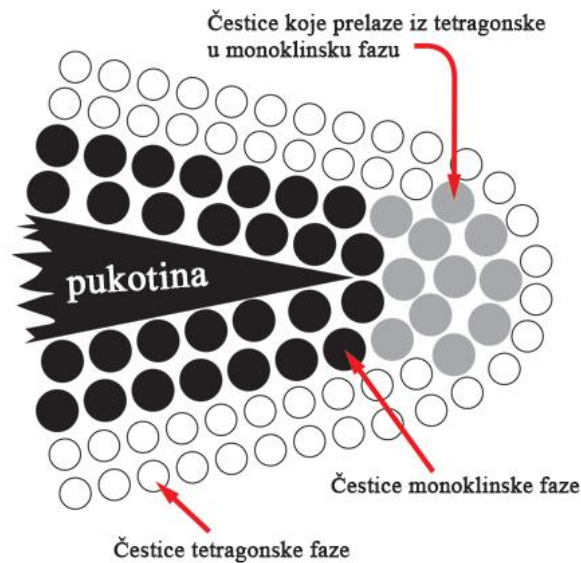
2.4.1 Transformacijsko povećanje žilavosti

PSZ keramike, dobivene djelomičnom stabilizacijom, omogućavaju pripremu kompozitnog keramičkog materijala znatno povećane žilavosti kroz proces tzv. transformacijskog povećanja žilavosti (transformation toughening).

Takav kompozitni materijal nastaje kad se u matricu keramike koja može biti stabilizirani kubični ZrO_2 ili korund ($\alpha-Al_2O_3$) ugrade sitna metastabilna zrnca tetragonskog ZrO_2 koji se pod utjecajem stresa tijekom pucanja materijala transformira u monoklinski ZrO_2 (slika 8) [21].

Volumna ekspanzija koja se javlja prilikom te transformacije sprječava daljnje pucanje materijala čime se znatno povećava žilavost pa se tako dobiveni kompozitni materijali

nazivaju i „keramički čelik“. Mogućnost zaustavljanja pukotine jedinstvena je karakteristika cirkonijskog dioksida [8].



Slika 8. Mehanizam transformacijskog povećanja žilavosti

Dodavanje veće količine stabilizatora rezultira stabilizacijom kubične faze koja nema svojstvo transformacijskog povećanja žilavosti.

2.5 Metode sinteze $ZrO_2-Y_2O_3$

Odabirom sintetskog puta može se znatno utjecati na mikrostrukturu, mehanička, kemijska i električna svojstva keramičkog materijala, temeljenog na cirkonijskom dioksidu.

Različite metode koriste se za sintezu YSZ, kao što su: sol-gel metoda, sutaloženje (koprecipitacija), hidrotermalna sinteza, solvotermalna sinteza, sušenje raspršivanjem, sušenje zaleđivanjem i druge [22,23].

Izbor načina sinteze i toplinske obrade utječe na svojstva YSZ praškova. Kemijska sinteza iz otopine najčešći je pristup za pripremu čvrstih otopina ZrO_2 , jer omogućava bolje miješanje iona i postizanje većih granica topljivosti [24].

Sutaloženje ili koprecipitacija je tehnika simultanog prevođenja više otopljenih tvari iz homogene otopine u krutu fazu (talog), do koje dolazi kao posljedica kemijskih ili fizikalnih promjena. Tijekom tog procesa mogu nastati kristaliti nanometarskih ili mikrometarskih dimenzija ili pak amorfni gelovi.

Sinteza ZrO_2 - Y_2O_3 prahova sutaloženjem uključuje otapanje cirkonijevih i itrijevih soli, te taloženje njihovih hidroksida kontroliranim povišenjem pH vrijednosti otopine. Itrijski i cirkonijski hidroksidi se zatim odvajaju od otopine, ispiru i žare na visokim temperaturama, kako bi došlo do kristalizacije [25].

Pri pripravi ZrO_2 prahova precipitacijskim metodama nastaje amorfni gel koji sušenjem i žarenjem kristalizira na temperaturi iznad 400 °C. Kao produkt kristalizacije često pored termodinamički stabilnog monoklinskog ZrO_2 polimorfa nastaje i metastabilni tetragonski polimorf ZrO_2 [8].

Odgovarajući disperzant može se dodati, kako bi se spriječila koagulacija tijekom koprecipitacije [26]. Kontrola pH je ključna za odvajanje čestica, tijekom koprecipitacije moguće je stvaranje aglomerata i agregata, stoga se može kombinirati koprecipitacija i hidrotermalna priprema [27].

Hidrotermalna sinteza provodi se u autoklavu, hermetički zatvorenoj posudi koja može podnijeti visoke tlakove i temperature. Sinteza se temelji na sposobnosti vode da, pri povišenom tlaku i temperaturi, uzrokuje raspad prisutnih anorganskih tvari u otopini, nakon čega dolazi do kristalizacije [28].

Hidrotermalna metoda je atraktivnija, jer omogućuje izravnu sintezu submikrometarskih i nanometarskih kristalnih prahova, uz smanjenje kontaminacije i niske temperature sinteze [25]. Hidrotermalna sinteza ZrO_2 prahova uključuje sutaloženje cirkonijevih i itrijevih hidroksida iz vodene otopine, zatim slijedi hidrotermalni tretman da se dobije bezvodni kristalni prah. Sintetizirani prahovi se zatim odvajaju, ispiru i suše. Svojstva prahova, kao što su kristalnost, raspodjela veličine čestica i agregacija čestica ovise o uvjetima sinteze, pH otopine, koncentraciji iona, temperaturi i vremenu reakcije.

2.6 Metode karakterizacije

2.6.1 Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) je tehnika koja daje informacije o kemijskoj i kristalnoj strukturi materijala. Difrakcija rendgenskog zračenja je posljedica interakcije rendgenskih zraka i elektronskog omotača atoma: rendgenska zraka predaje svoju energiju atomu, a atom potom zrači rendgensko zračenje iste valne duljine u svim smjerovima.

Tehnika se koristi za ispitivanje kristalnih tvari raspršenjem rendgenskog zračenja na atomima kristalne rešetke, raspršene zrake pritom interferiraju te dolazi do pojačanja njihovog intenziteta.

Braggov kut (θ) je kut između upadnih rendgenskih zraka i kristalnih ravnina materijala, pri kojem dolazi do konstruktivne interferencije raspršenih zraka, što se manifestira kao maksimalni intenzitet raspršenja. Prema Braggovoj teoriji, pojačanje rendgenske zrake nastupa kada je:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

gdje su:

n – cijeli broj,

λ – valna duljina rendgenskog zračenja,

d – razmak između ravnina atoma,

θ – Braggov kut.

Jednadžba predstavlja Braggovu jednadžbu, a kut, pri kojem se pojačava rendgenska zraka naziva se Braggov kut.

Uzorci se analiziraju na difraktometru, uzorak se rotira čime se mijenja upadni kut zračenja, odnosno difrakcijski (Braggov) kut, θ . Nastaje difraktogram, prikaz ovisnosti intenziteta difrakcijskog zračenja o kutu. Svaki materijal ima svojstven difraktogram.

Položaji maksimuma intenziteta ovise o geometriji kristalne ćelije, odnosno u položajima atoma unutar ćelije, a njihov intenzitet o broju, vrsti i položaju atoma u njoj.

2.6.1.1 Rietveldovo utočnjavanje

Rietveldovom metodom model kristalne strukture se utočnjava prilagodbom difraktograma izračunatog na osnovi modela, sa stvarnim difraktogramom, uz korištenje metode najmanjih kvadrata, pri čemu se mogu odrediti strukturna svojstva polikristala. U principu, to je usklađivanje eksperimentalno dobivenog difraktograma s teorijskim.

Kao konačni rezultat utočnjavanja dobiju se integrirani intenziteti svih difrakcijskih linija i utočnjeni parametri jedinične ćelije. Rietveldova metoda se koristi za višefazne smjese te je moguće kvalitativno odrediti prisutne faze materijala. Parametri koji se utočnjavaju mogu se podijeliti u tri kategorije: strukturni parametri, koji utječu na intenzitet; profilni parametri, koji ovise o instrumentu i uzorku; te parametri bazne linije.

2.6.2 Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija je tehnika ispitivanja vibracijskih, rotacijskih i drugih niskoenergetskih sistemskih pobuđenja [29]. Primjenjuje Ramanov efekt, neelastično raspršenje monokromatske svjetlosti, obično iz lasera za prikupljanje spektroskopskih podataka.

Pri prolazu fotona kroz materijal, vibracije ili rotacije atoma oduzimaju ili predaju energiju laserskoj svjetlosti, kao posljedica se javlja promjena frekvencije raspršene svjetlosti što se u konačnici određuje Ramanovim spektrometrom.

Spektar se dobiva skeniranjem u području valnih duljina izvora zračenja. Ramanov spektar se sastoji od jedne linije velikog intenziteta i skupine linija pri manjim valnim duljinama koje odgovaraju vibracijskom i/ili rotacijskom spektru molekule. Ramanov spektar pokazuje vibracije i rotacije molekula koje mijenjaju polarizabilnost molekule, zato u Ramanovom i infracrvenom spektru iste vrpce imaju različite intenzitete. Osim ispitivanja

molekularnih vibracija i rotacija, moguće je i ispitivanje usmjerenosti veza u kristalima [30].

2.6.3 Pretražni elektronski mikroskop

Pretražni elektronski mikroskop (SEM) koristi snop elektrona za istraživanje površine uzorka, pri čemu može postići vrlo velika povećanja, uz vrlo dobro rezoluciju. Slika se stvara pomoću elektrona koji se odbijaju od uzorka, snop elektrona postupno prelazi po površini uzorka, te dolazi do interakcije elektrona iz izvora i uzorka.

Dio elektrona, koji se reflektira od uzorka, naziva se povratno raspršenim (backscattered) elektronima, pomoću kojih se može dobiti slika. No, glavni izvor slike u pretražnom elektronskom mikroskopu su sekundarni elektroni niske energije koje uzorak emitira nakon interakcije s upadnim elektronskim snopom. Samo oni, nastali uz površinu, mogu napustiti uzorak, čime se postiže izvrstan prikaz topografije površine uzorka.

2.6.4 Razlikovna pretražna kalorimetrija

Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) je termička metoda analize koja prati protok topline između uzorka i okoliša tijekom zagrijavanja ili hlađenja, fizikalne i kemijske promjene uzorka, s promjenom temperature ili vremena.

DSC metoda se zasniva na programiranom zagrijavanju ili hlađenju posudice s uzorkom i referentne posudice, pri čemu se mjeri razlika u toplini potrebna za izjednačavanje temperature posudice s uzorkom i referentne posudice.

Količina topline koju je potrebno dovesti ili odvesti uzorku, da bi se održala podjednaka temperatura ispitivanog i referentnog uzorka, registrira se kao pik na DSC krivulji i predstavlja vrijednost ekvivalentnu brzini apsorpcije ili emisije energije u uzorku.

DSC metodom mogu se odrediti temperature faznih prijelaza, toplina (energija) vezana uz fazni prijelaza i podaci o kemijskim reakcijama. Promjene u uzorku, egzotermne ili

endotermne mogu se registrirati u odnosu na inertni referent, stoga DSC krivulja pruža informacije o prijelazima, koji se događaju tijekom zagrijavanja ili hlađenja.

3 EKPERIMENTALNI DIO

3.1 Materijali i priprava uzoraka

3.1.1 Sinteza ZrO_2 - Y_2O_3 amorfnih prekursora

Amorfni prekursori sintetizirani su miješanjem vodenih otopina soli $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ i $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$ u različitim molarnim udjelima. Otopine su sutaložene koncentriranom otopinom amonijaka, uz miješanje do $pH \approx 10,4$. Kristalizacija amorfnih prekursora provedena je primjenom dvije različite sintetske metode: hidrotermalnim tretmanom vodene suspenzije amorfnih prekursora, pri temperaturi od $150\text{ }^\circ\text{C}$ kroz 24 sata, te žarenjem kserogelova (xerogel), dobivenih nakon ispiranja i sušenja polazne suspenzije amorfnih prekursora na zraku, tijekom 2 sata, na temperaturama od $400\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ i $1000\text{ }^\circ\text{C}$. U tablici 5. su navedene oznake pripremljenih uzoraka i odgovarajući molarni udjeli ZrO_2 i $YO_{1.5}$.

Tablica 5. Pripremljeni uzorci i njihov sastav

Uzorak	molarni udio, x % ZrO_2	molarni udio, x % $YO_{1,5}$
ZY0 ZY0a	100	0
ZY1 ZY1a	99	1
ZY3 ZY3a	97	3
ZY5 ZY5a	95	5
ZY10 ZY10a	90	10
ZY20 ZY20a	80	20
ZY30 ZY30a	70	30
ZY40 ZY40a	60	40
ZY50 ZY50a	50	50
ZY60 ZY60a	40	60
ZY70 ZY70a	30	70
ZY80 ZY80a	20	80
ZY90 ZY90a	10	90
ZY95 ZY95a	5	95
ZY97 ZY97a	3	97
ZY99 ZY99a	1	99
ZY100 ZY100a	0	100

3.1.2 Hidrotermalni tretman

Uzorci u tablici 5. označeni slovom a, pripremljeni su hidrotermalnim tretmanom. Polazne vodene suspenzije grijane su u autoklavima, pri 150 °C tijekom 24 h. Nakon 24 h talog je ispran tri puta s redestiliranom vodom, uz odvajanje otopine od taloga dekantiranjem, nakon centrifugiranja (10.000 o/min, 5 min). Uzorci su zatim sušeni na 80 °C tijekom 24 sata. Nakon sušenja, uzorci su usitnjeni u porculanskom tarioniku s tučkom i pospremljeni.

Autoklav koji je korišten za grijanje uzoraka prikazan je na slici 9 i sastoji se od vanjskog čeličnog kućišta te teflonskog uloška.



Slika 9. Autoklav korišten za hidrotermalni tretman

3.1.3 Kristalizacija žarenjem na zraku

Nakon sutaloženja, talog je ispran tri puta s redestiliranom vodom, uz odvajanje od matičnice dekantiranjem nakon centrifugiranja (10.000 o/min, 5 min), uzorci su zatim sušeni pri 80 °C tijekom 24 sata. Nakon sušenja, uzorci su usitnjeni u porculanskom tarioniku s tučkom. Dobiveni kserogelovi su žareni na temperaturama od 400, 600, 800 i 1000 °C tijekom 2 sata.

3.2 Karakterizacija ZrO_2 - Y_2O_3 uzoraka

3.2.1 Rendgenska difrakcijska analiza

Difraktogrami praškastih uzoraka, dobiveni su pri sobnoj temperaturi na rendgenskom difraktometru praha *APD 2000* s $Cu K\alpha$ zračenjem, grafitnim monokromatorom i NaI-Tl detektorom, proizvođača ItalStructures (slika 10)

Kvantitativna analiza utočnjavanjem difraktograma, primjenom Rietveldove metode, provedena je pomoću programa *MAUD* (Materials Analysis Using Diffraction). Rezultati Rietveldovog utočnjavanja su korišteni za kvantitativno određivanje faza i analizu veličina kristalnih zrnaca i mikronaprezanja unutar kristalne rešetke. Za određivanje parametara jedinične ćelije čvrstih otopina kao unutarnji standard korišten je silicij (prostorna grupa $Fm\bar{3}m$, $a = 0,54308$ nm).



Slika 10. Rendgenski difraktometar praha *APD 2000* proizvođača ItalStructures

3.2.2 Ramanova spektroskopija

Ramanovi spektri snimani su na sobnoj temperaturi pomoću Ramanovog spektrometra *Jobin-Yvon T64000* s INNOVA 400 argon laserom (slika 11) u području valnih duljina $100 - 700 \text{ cm}^{-1}$.

Ramanovi spektri snimani su kako bi se utvrdile prisutne faze polimorfa ZrO_2 , jer kod malih kristala, zbog znatnog proširenja difrakcijskih linija nije moguće sa sigurnošću razlučiti tetragonsku od kubične faze ZrO_2 . U tablici 6 dan je pregled valnih brojeva koji odgovaraju vibracijama kristalnih rešetaka ZrO_2 faza, prema podacima u tablici analizirani su dobiveni Ramanovi spektri [31].



Slika 11. Ramanov spektrometar *Jobin-Yvon T64000*

Tablica 6. Raman aktivne frekvencije normalnih načina vibriranja rešetka polimorfa ZrO₂

Valni broj Raman aktivnih vibracija/ cm ⁻¹		
<i>m</i> -ZrO ₂	<i>t</i> -ZrO ₂	<i>c</i> -ZrO ₂
105 m		
	148 s	
179 s		
191 s		
223 w		
	264 s	
307 w		
	317 m	
333 m		
348 m		
383 m		
	465 s	
476 s		
501 w		
536 w		
558 w		
	601 sh	
		607 m,b
615 w		
637 m		
	643 s	
750 w, b		

Opis: s = jaka vrpca; m = srednja vrpca; w = slaba vrpca; sh = koljeno; b = široka vrpca

3.2.3 Pretražni elektronski mikroskop

Uzorci su snimljeni visokorezolucijskim pretražnim elektronskim mikroskopom *Jeol JSM-7000F* (slika 12) u visokom vakuumu. Za snimanje su praškasti uzorci lijepljeni na posebnu dvostranu ljepljivu traku na aluminijskom nosaču. Pretražnim elektronskim mikroskopom promatrana je nano i mikrostruktura žarenih uzoraka i uzoraka tretiranih hidrotermalno. Pomoću programa *ImageJ* mjeren je promjer čestica iz mikrografija snimljenih pretražnim elektronskim mikroskopom.



Slika 12. Pretražni elektronski mikroskop *Jeol Jeol JSM-7000F*

3.2.4 Razlikova pretražna kalorimetrija

DSC analiza amorfnih prahova $ZrO_2-Y_2O_3$ sustava obavljena je diferencijalnim pretražnim kalorimetrom *Perkin-Elementer DSC*, model 7 (slika 13). Uzorci su zagrijavani do konačne temperature $600\text{ }^\circ\text{C}$, uz korak zagrijavanja od $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Početna masa uzoraka je prilagođena na $10 \pm 0.5\text{ mg}$.



Slika 13. Diferencijalni pretražni kalorimetar *Perkin-Elementer DSC*, model 7

4 REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Rezultati rendgenske difrakcije

4.1.1 Fazna analiza

Tablica 7. daje pregled uzoraka i rezultata XRD analize ZrO_2 - $YO_{1,5}$ uzoraka pripremljenih kristalizacijom čvrstog stanja (žarenjem do 1000 °C) amorfni prekursora, sutaloženih iz vodenih otopina s različitim Y/Zr udjelom. Vrijednosti volumno uprosječene veličine kristalne domene (D_v) i gornje granice mikronaprezanja (e) dani su za dominantu fazu u uzorku.

Iz tablice 7. vidi se da među uzorcima s udjelom $YO_{1,5}$ do 60% dolazi do nestajanja amorfne faze koja kristalizacijom pri žarenju između 400 – 600 °C, dok su kod uzoraka s 70 i 80 % itrija amorfne faze prisutne i nakon žarenja na 800 °C.

Među uzorcima s 5 do 60 mol % itrija prevladava Z_t faza nakon žarenja pri 400 °C i ne dolazi do izlučivanja itrija kao zasebne faze, izlučivanje itrija pokazuju uzorci ZY80 i ZY90 nakon žarenja pri 1000 °C.

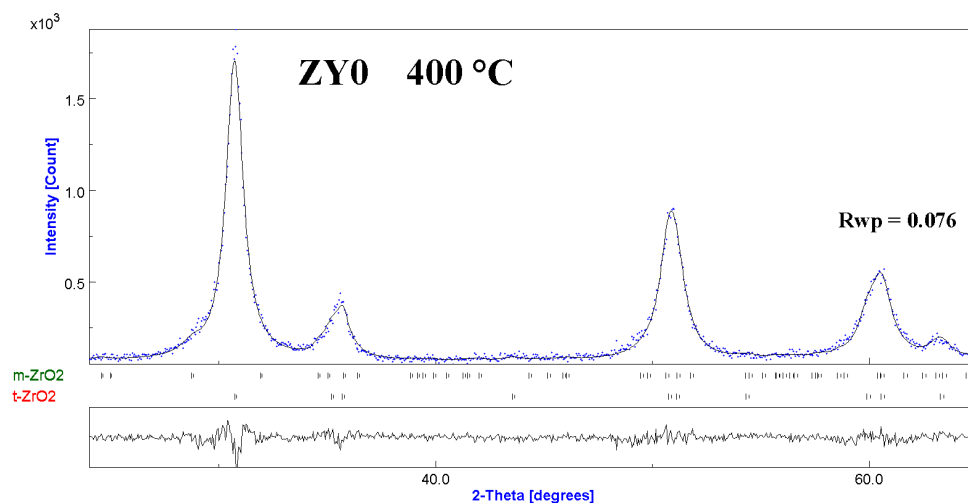
Uzorci ZY0 i ZY1 pokazuju da žarenjem dolazi do povećanja udjela monoklinske faze među prisutnom Z_t fazom, a kod uzorka ZY3 monoklinska faza se pojavljuje tek nakon žarenja na 1000 °C.

Tablica 7. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzoraka pripremljenih kristalizacijom čvrstog stanja (žarenjem do 1000 °C) amorfnih prekursora koprecipitiranih iz vodenih otopina s različitim Y/Zr udjelom

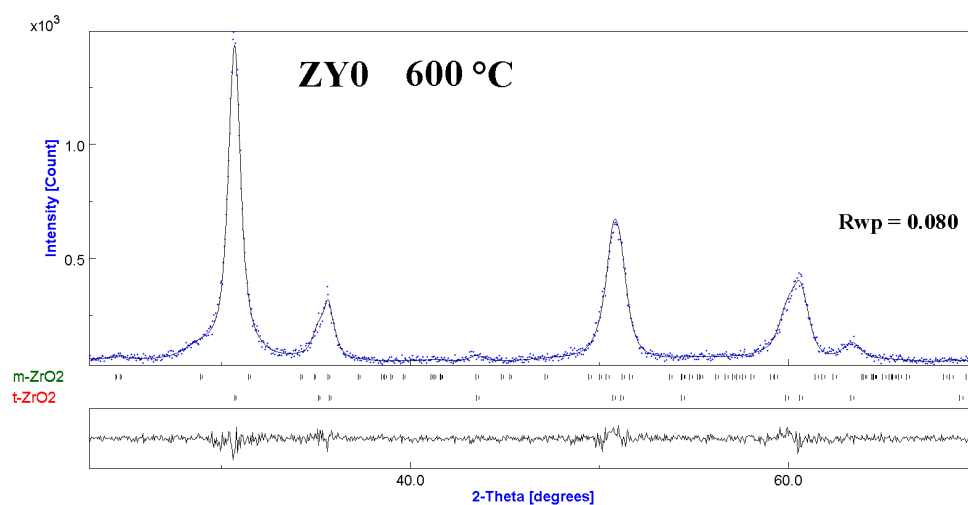
Uzorak	$\frac{Y}{Y+Zr}$	t/ °C	Rietveldovo utočnjavanje		
			Sastav faza (volumni udio)	D_v/nm	$e \times 10^3$
ZY0		-	amorfno		
		400	<i>t</i> -ZrO ₂ (0.92) + <i>m</i> -ZrO ₂ (0.08)	7.5	1
		600	<i>t</i> -ZrO ₂ (0.86) + <i>m</i> -ZrO ₂ (0.14)	11	3
		800	<i>m</i> -ZrO ₂ (0.81) + <i>t</i> -ZrO ₂ (0.19)	15	4
		1000	<i>m</i> -ZrO ₂ (0.89) + <i>t</i> -ZrO ₂ (0.11)	29	3
ZY1	0.01	-	amorfno	-	-
		400	amorfno + Z _t	-	-
		600	Z _t (0.96) + Z _m (0.04)	11	3
		800	Z _t (0.58) + Z _m (0.42)	18	2
		1000	Z _m (0.88) + Z _t (0.12)	27	4
ZY3	0.03	400	amorfno + Z _t	-	-
		600	Z _t	12	2
		800	Z _t	26	2
		1000	Z _t (0.88) + Z _m (0.12)	>50	1
ZY5	0.06	400	amorfno	-	-
		600	Z _t	11	3
		800	Z _t	22	3
		1000	Z _t	>50	2
ZY10	0.10	400	amorfno	-	-
		600	Z _t	8	2
		800	Z _t	16	3
		1000	Z _t	>50	2
ZY20	0.20	400	amorfno	-	-
		600	Z _t	6	5
		800	Z _t	12	3
		1000	Z _t	>50	1
ZY30	0.30	400	amorfno	-	-
		600	Z _t	4.8	5
		800	Z _t	10	4
		1000	Z _t	37	1
ZY40	0.40	400	amorfno	-	-
		600	Z _t	-	-
		800	Z _t	6.8	5
		1000	Z _t	19	2
ZY50	0.50	400	amorfno		
		600	Z _t	3.3	6.9
		800	Z _t	5.9	5
		1000	Z _t	18	2
ZY60	0.60	400	amorfno		
		600	Z _t	3.0	6.9
		800	Z _t	5.4	5
		1000	Z _t	19	3
ZY70	0.70	800	amorfno	-	-
		1000	Z _t + amorfno	-	-
ZY80	0.80	800	amorfno	-	-
		1000	Y + amorfno	-	-
ZY90	0.90	1000	Y	26	1
ZY100	1	1000	Y ₂ O ₃		

Opis: Z_m = faza strukturno usko povezana s monoklinskim ZrO₂; Z_t = strukturno usko povezana s tetragonskim ili kubičnim ZrO₂; Y = faza strukturno usko povezana s Y₂O₃.

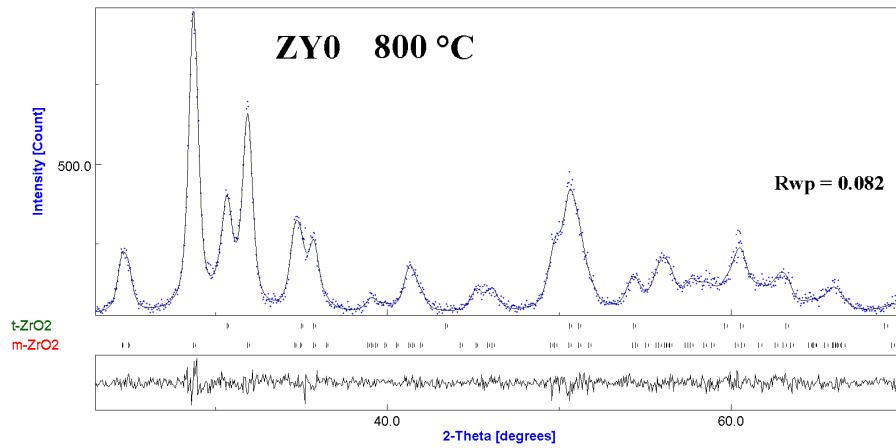
Grafički prikazi rezultata Rietveldovog utočnjavanja uzoraka pripremljenih žarenjem dani su niže (slika 14 – 49). Na svakoj slici nalaze se po dva grafa. Gornji graf prikazuje eksperimentalne rezultate (♦) i računati difraktogram u programu *MAUD* (crna linija), a graf ispod tog prikazuje odstupanje tih podataka, što je izraženo vrijednošću *Rwp* faktora.



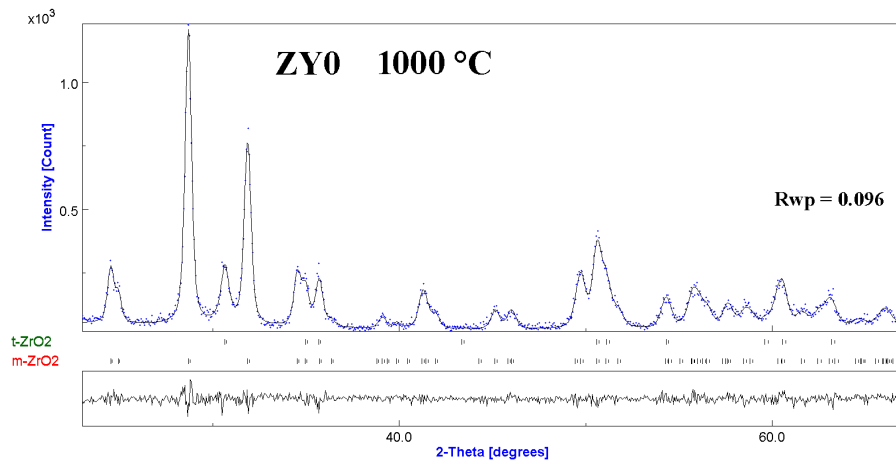
Slika 14. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY0 žarenog pri 400 °C



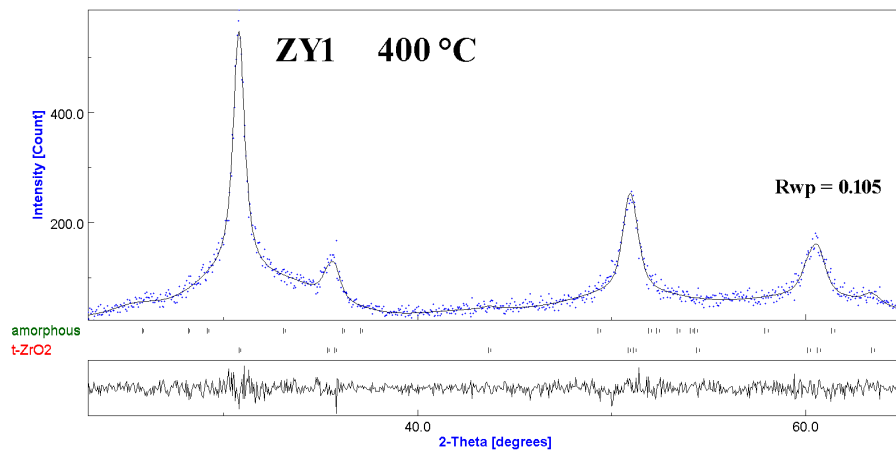
Slika 15. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY0 žarenog pri 600 °C



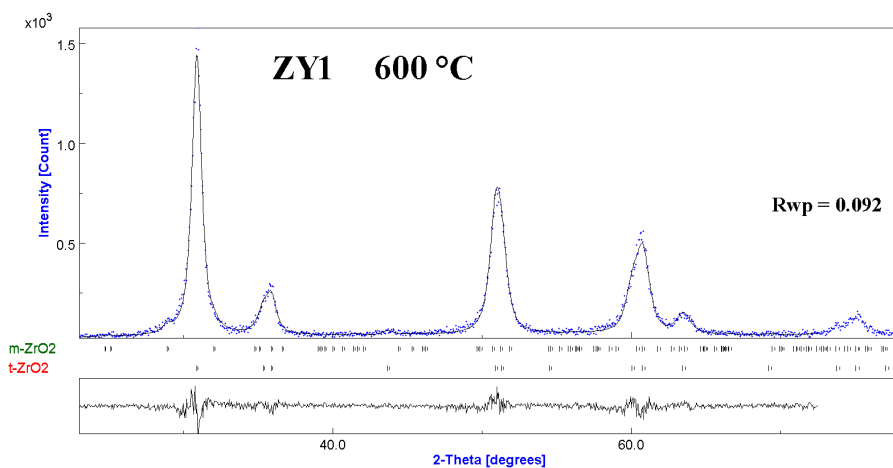
Slika 16. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY0 žarenog pri 800 °C



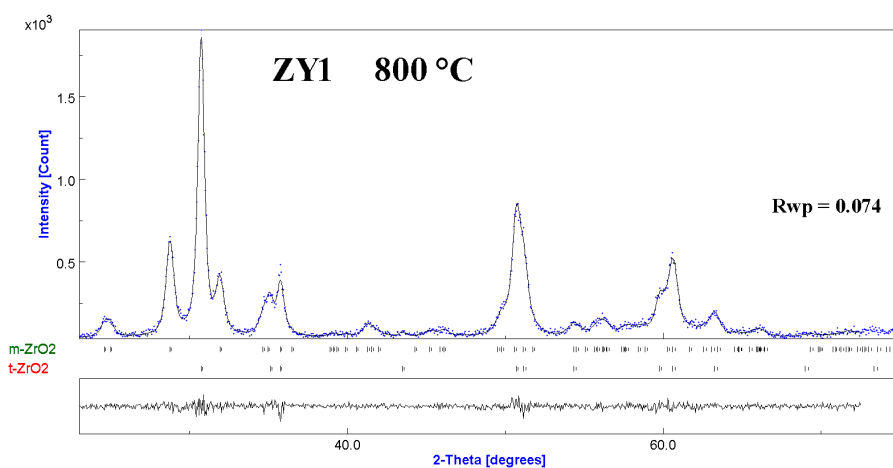
Slika 17. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY0 žarenog pri 1000 °C



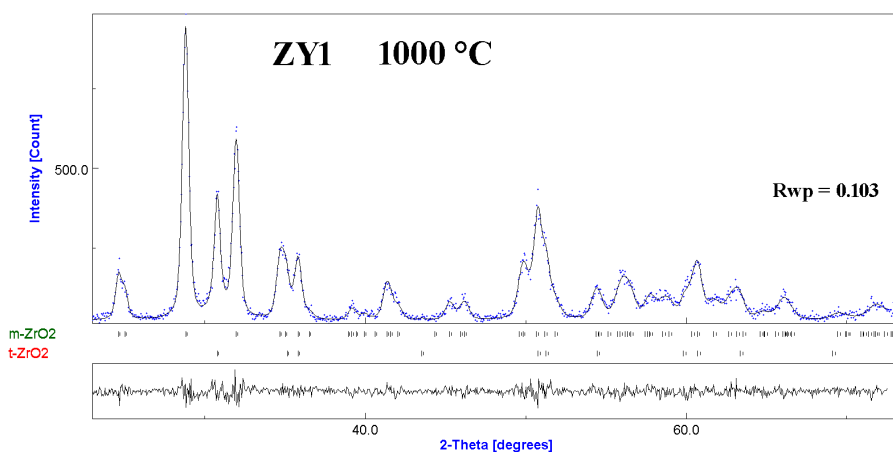
Slika 18. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY1 žarenog pri 400 °C



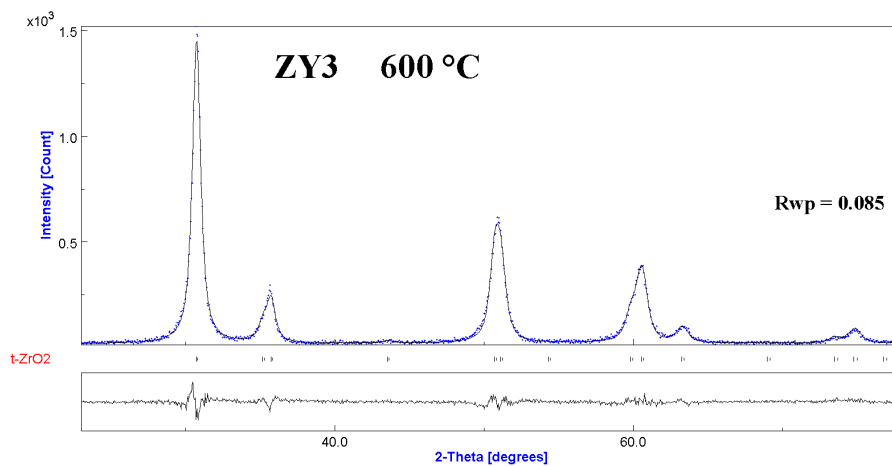
Slika 19. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY1 žarenog pri 600 °C



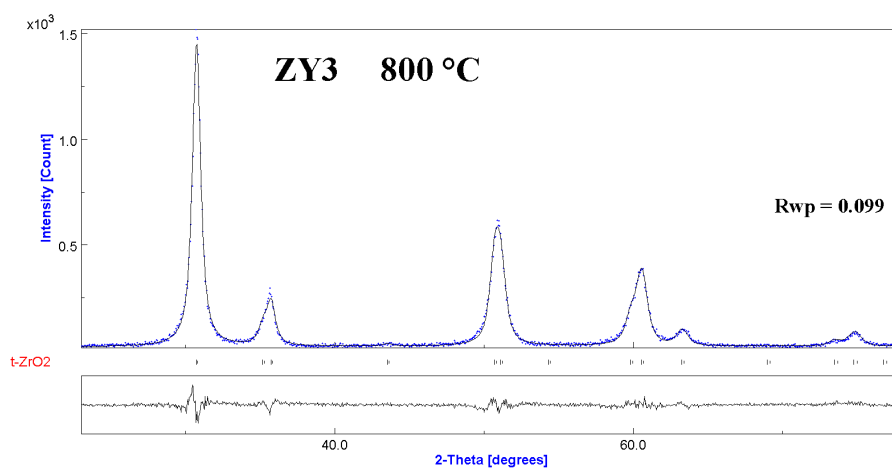
Slika 20. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY1 žarenog pri 800 °C



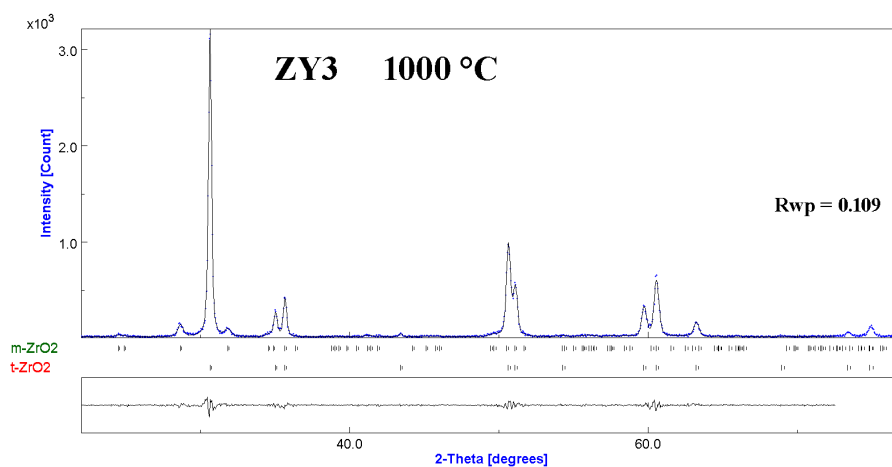
Slika 21. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY1 žarenog pri 1000 °C



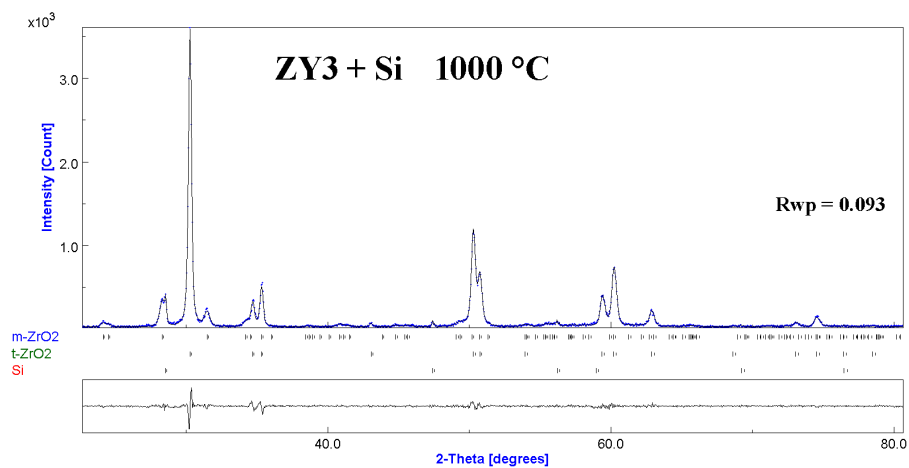
Slika 22. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY3 žarenog pri 600 °C



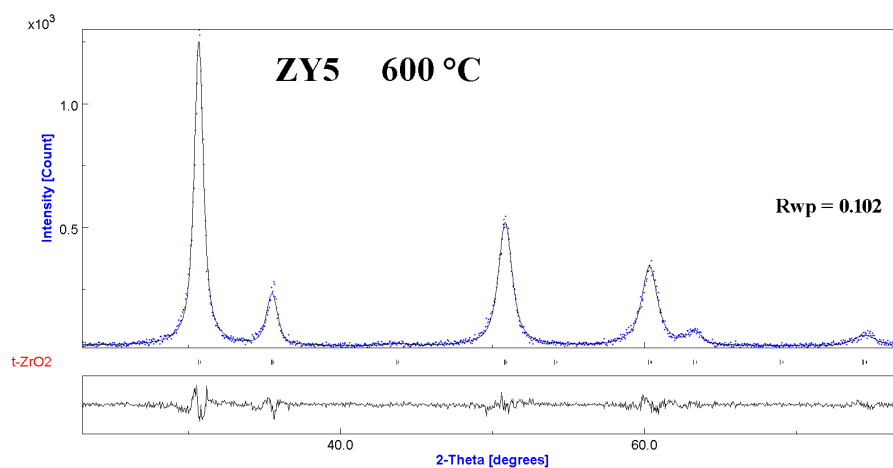
Slika 23. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY3 žarenog pri 800 °C



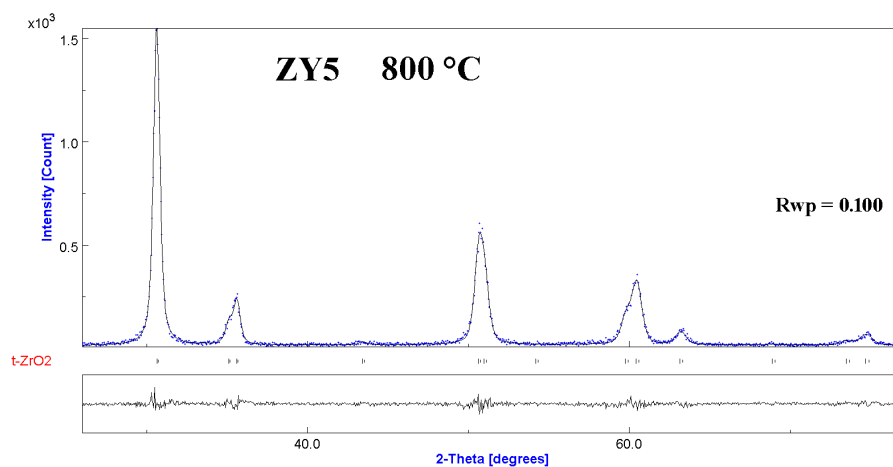
Slika 24. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY3 žarenog pri 1000 °C



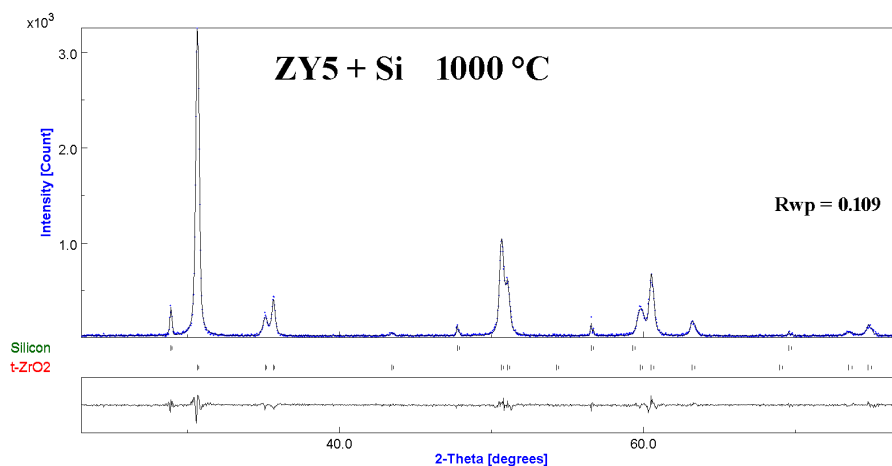
Slika 25. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY3 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom



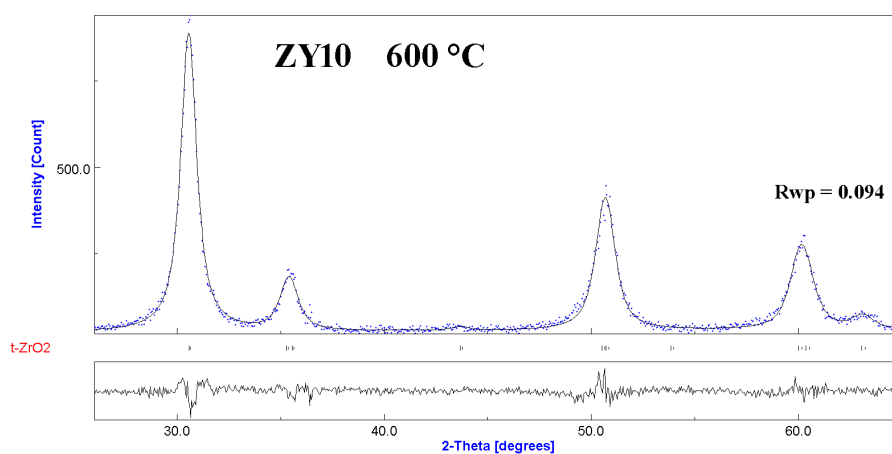
Slika 26. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY5 žarenog pri 600 °C



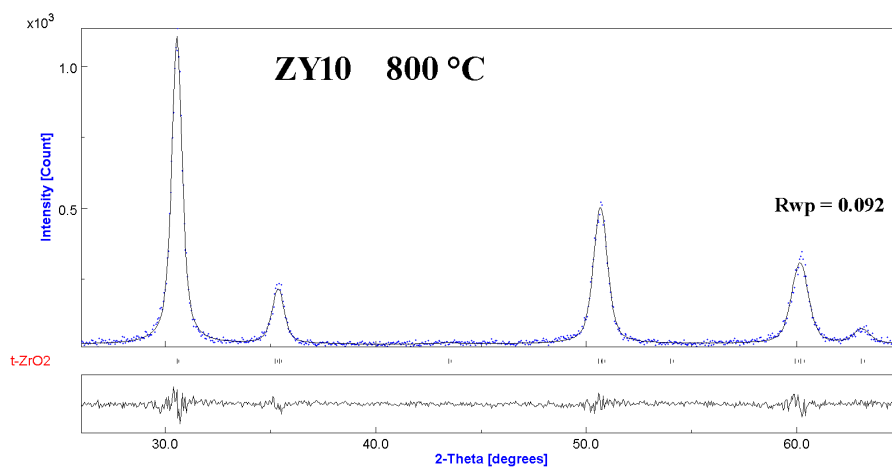
Slika 27. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY5 žarenog pri 800 °C



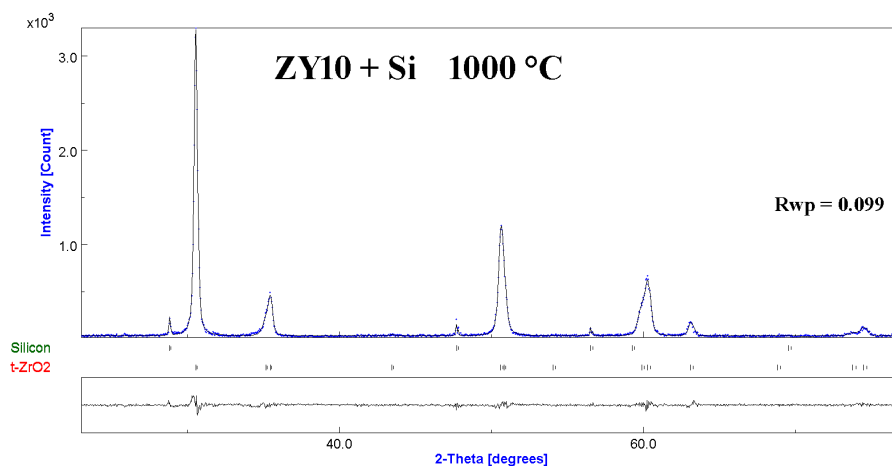
Slika 28. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY5 žarenog pri 1000°C s dodanim Si standardom



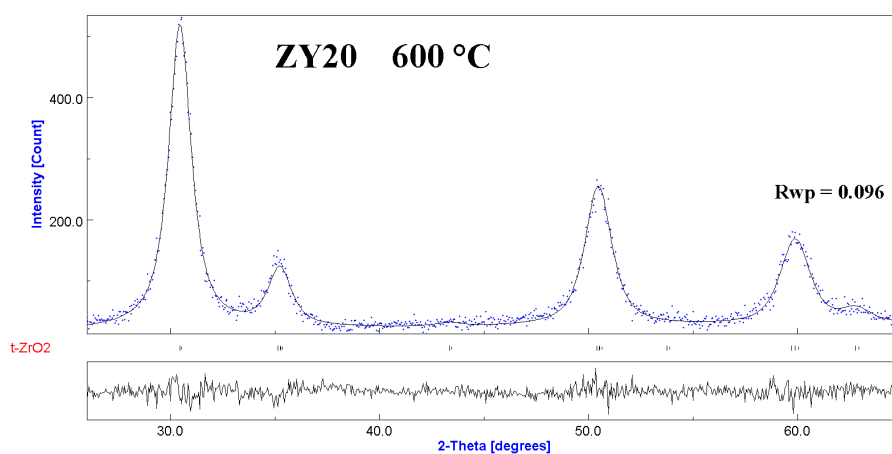
Slika 29. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY10 žarenog pri 600 °C



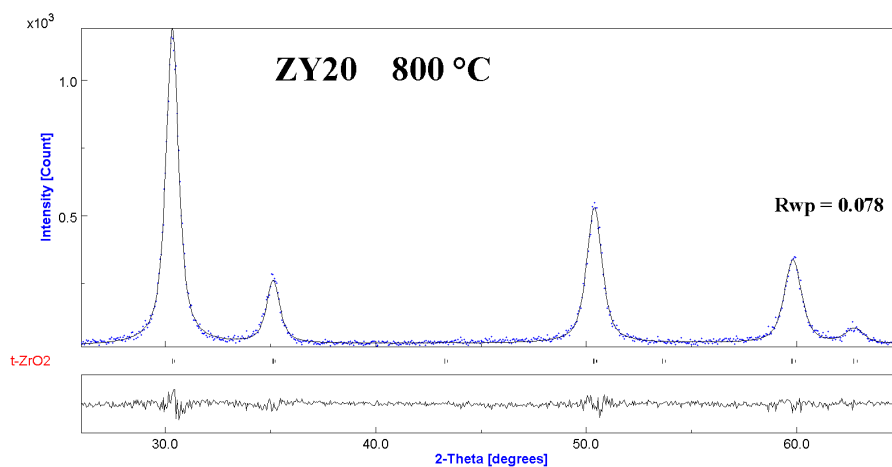
Slika 30. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY10 žarenog pri 800 °C



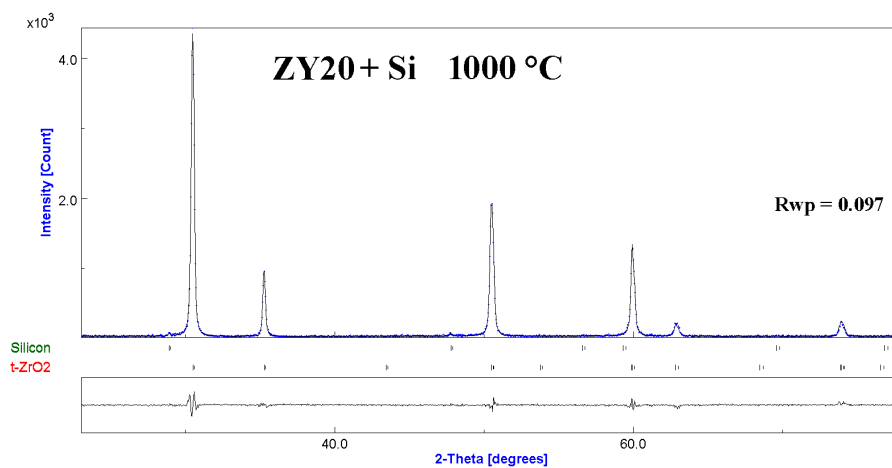
Slika 31. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY10 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom



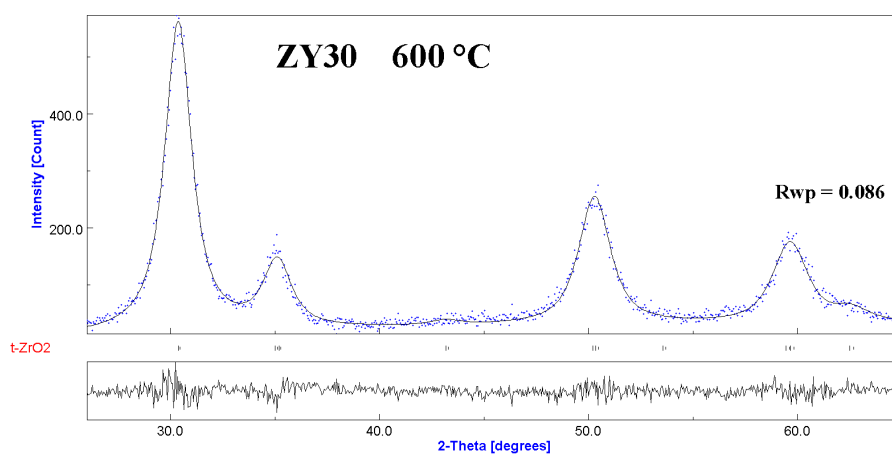
Slika 32. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY20 žarenog pri 600 °C



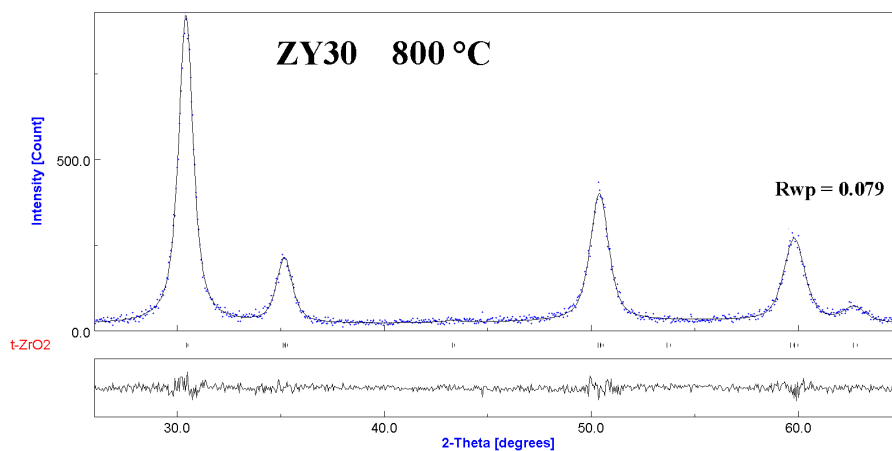
Slika 33. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY20 žarenog pri 800 °C



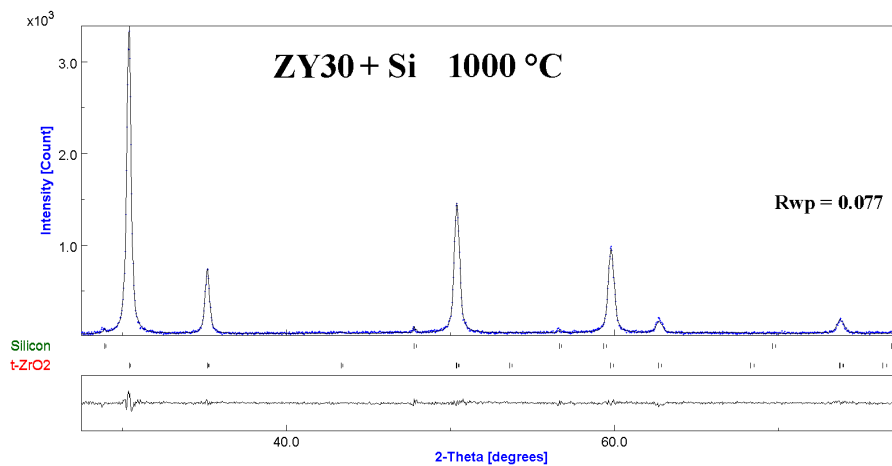
Slika 34. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY20 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom



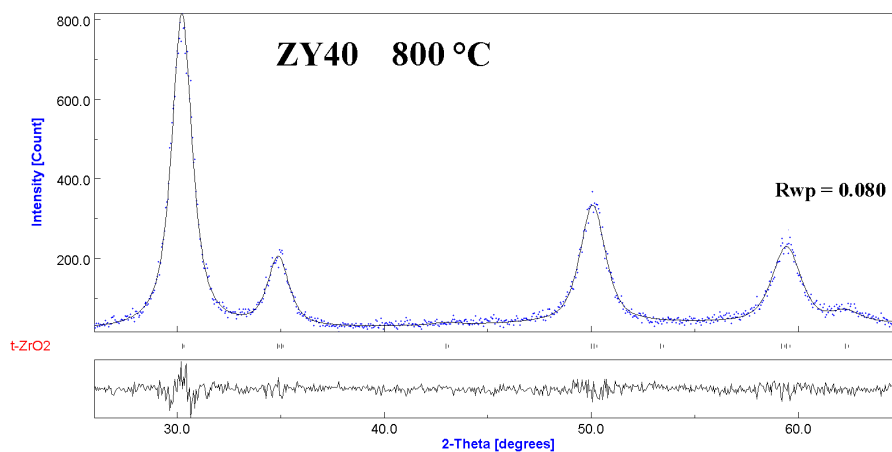
Slika 35. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY30 žarenog pri 600 °C



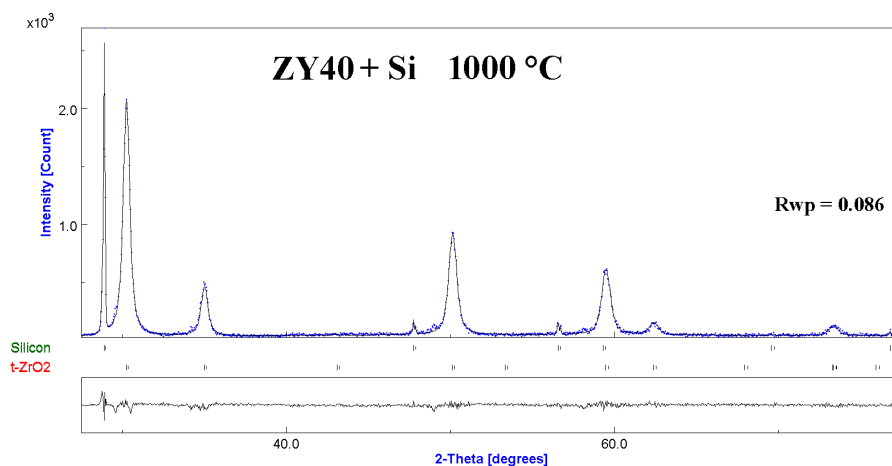
Slika 36. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY30 žarenog pri 800 °C



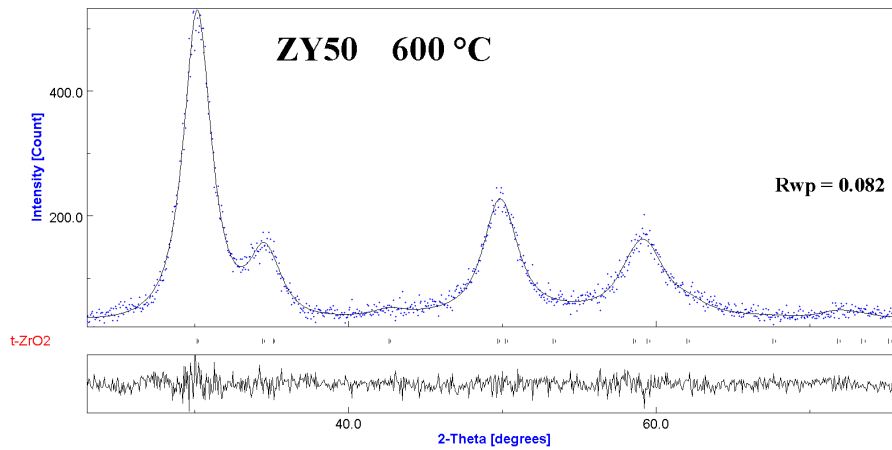
Slika 37. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorka ZY30 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom



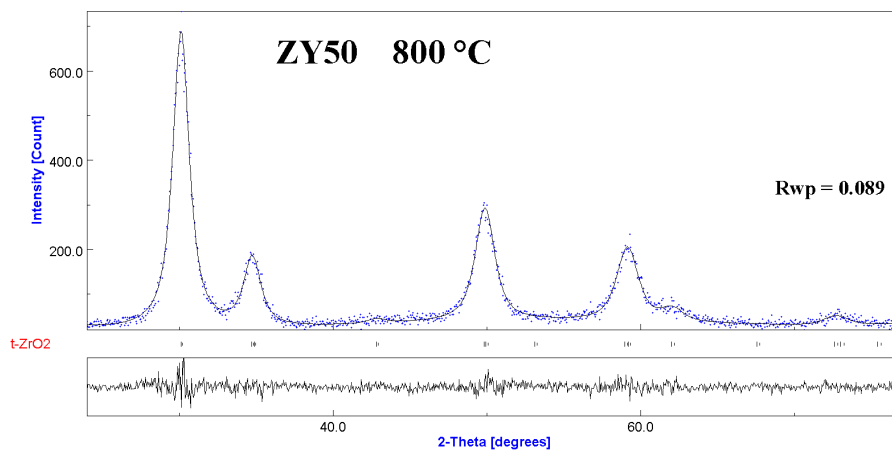
Slika 38. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY40 žarenog pri 800 °C



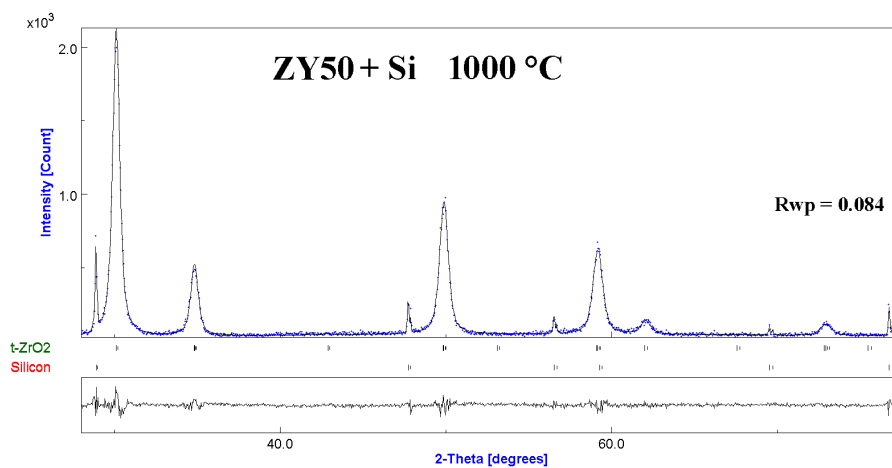
Slika 39. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY40 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom



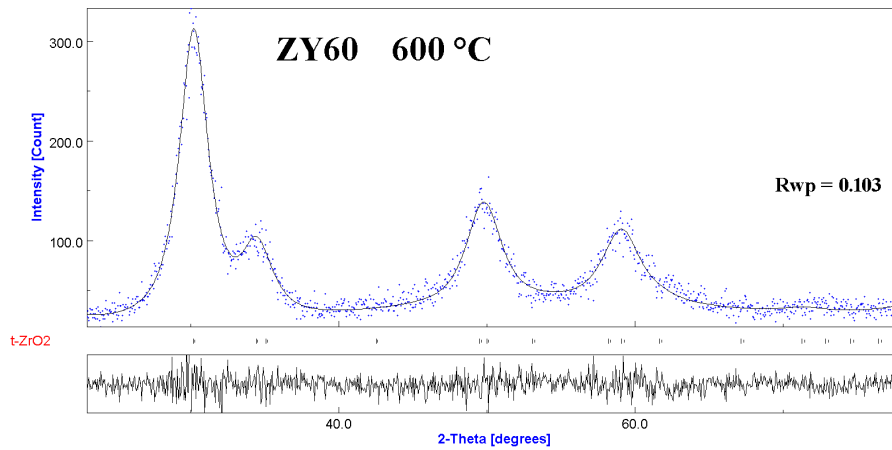
Slika 40. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY50 žarenog pri 600 °C



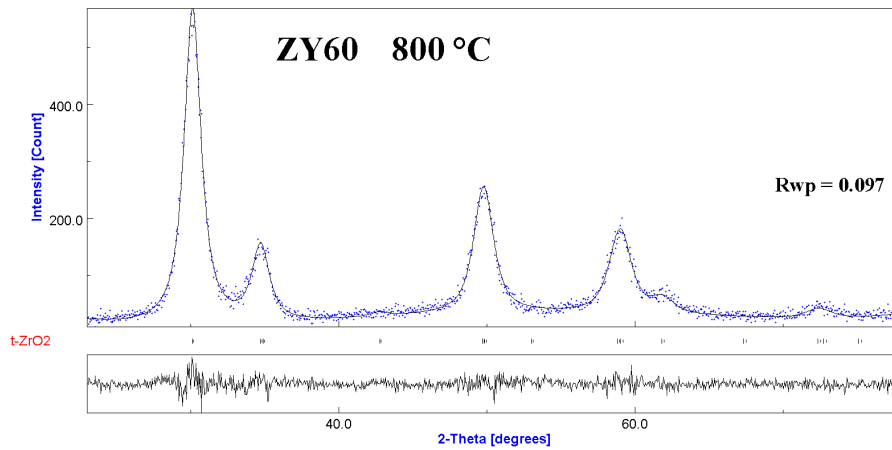
Slika 41. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY50 žarenog pri 800 °C



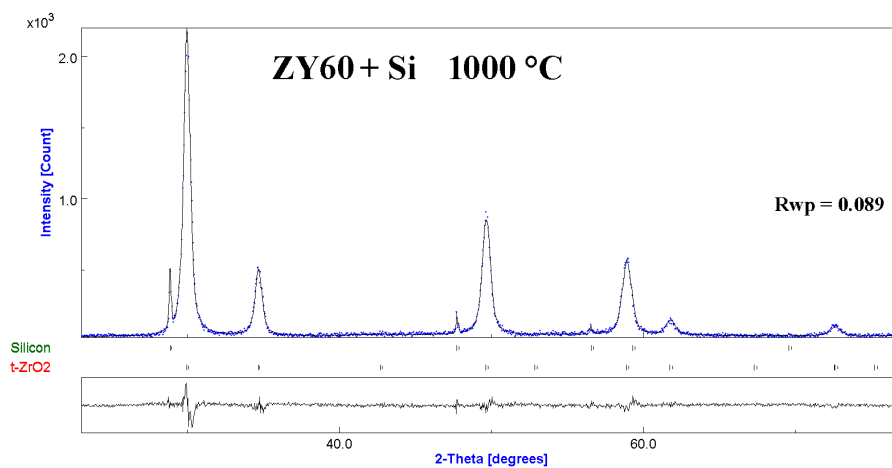
Slika 42. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY50 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom



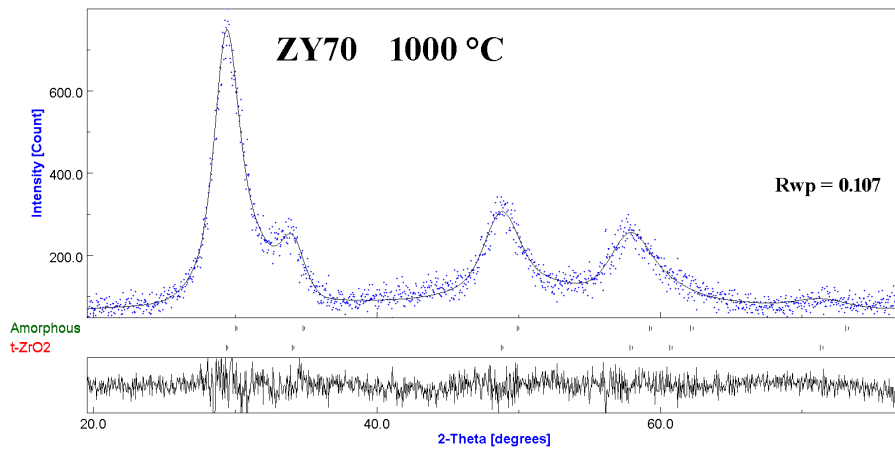
Slika 43. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorka ZY60 žarenog pri 600 °C



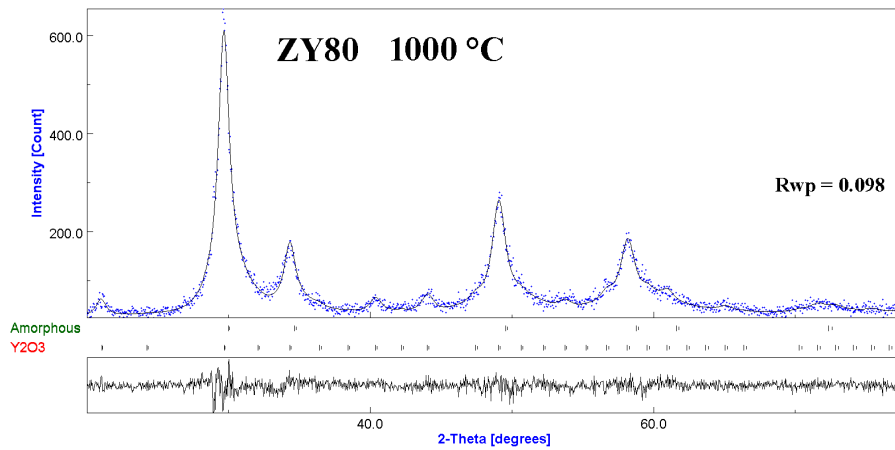
Slika 44. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY60 žarenog pri 800 °C



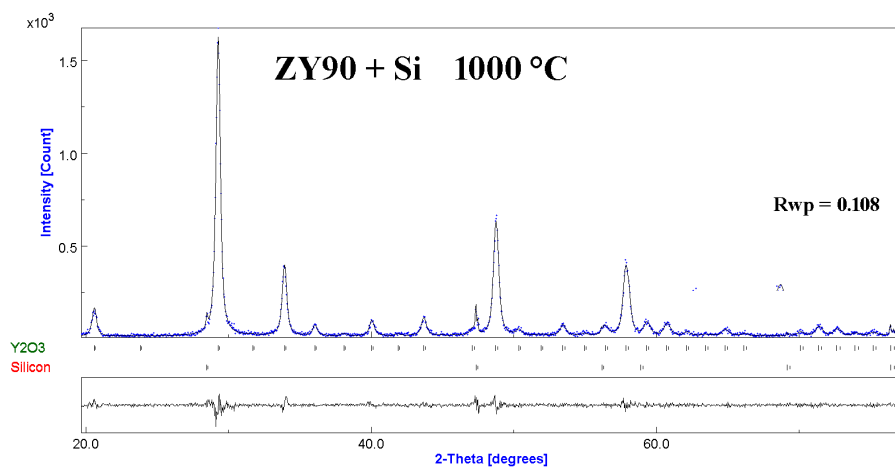
Slika 45. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY60 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom



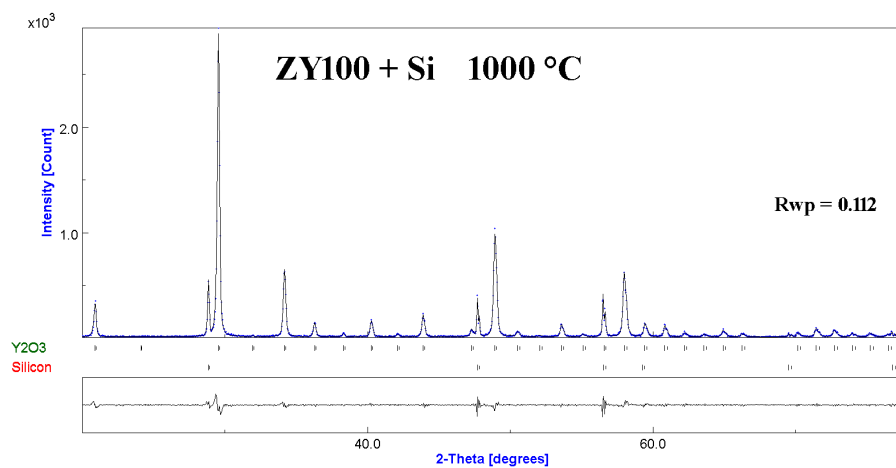
Slika 46. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY70 žarenog pri 1000 °C



Slika 47. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY80 žarenog pri 1000 °C



Slika 48. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY90 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom



Slika 49. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY100 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom

Tablica 8. daje pregled rezultata XRD analize uzoraka dobivenih hidrotermalnom kristalizacijom vodenih suspenzija s različitim udjelima itrija i cirkonija. Vrijednosti volumno uprosječene veličine kristalne domene (D_v) i gornje granice mikronaprezanja (e) dani su za dominantu fazu u uzorku.

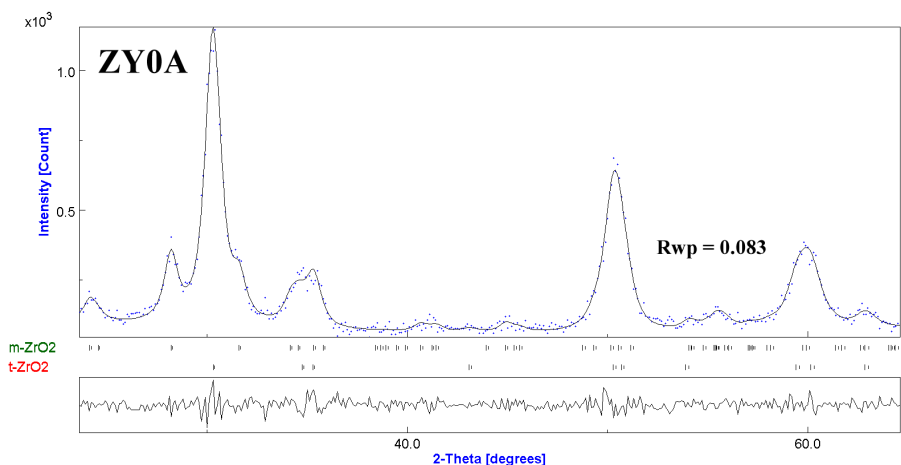
Rezultati XRPD analize pokazuju da je Z_t faza, strukturno usko povezana s tetragonskim ili kubičnim ZrO_2 , dominantna u svim dobivenim produktima hidrotermalne kristalizacije. Z_m faza, strukturno usko povezana s monoklinskim ZrO_2 , se javlja u produktima kristalizacije s manjim udjelima itrija. Udio Z_t faze raste s povećanjem molarnog udjela itrija, a kod uzoraka s 10 mol% itrija i više prisutna je samo Z_t faza.

Tablica 8. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzoraka dobivenih hidrotermalnom kristalizacijom vodenih suspenzija s različitim udjelima Y/Zr

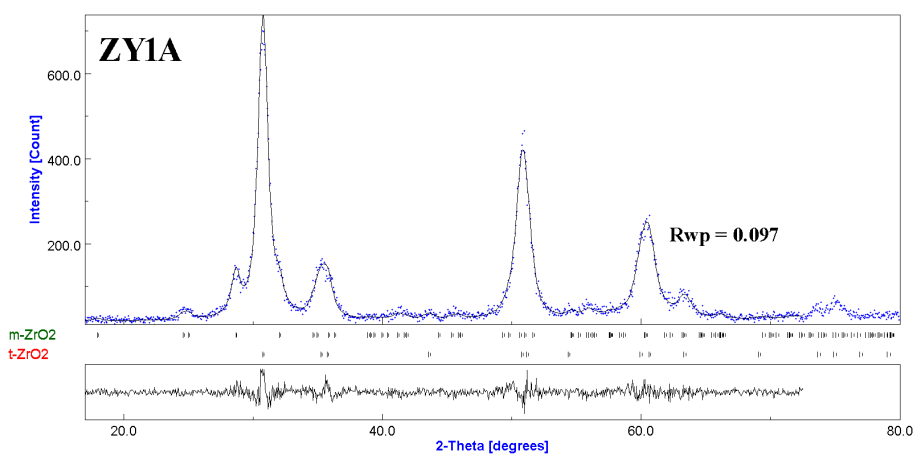
Uzorak	$\frac{Y}{Y + Zr}$	Rietveldovo utočnjavanje		
		Sastav faza (volumni udio)	$D_v/$ nm	$e \times 10^3$
ZY0A	-	Z_t (0.67) + Z_m (0.33)	9.2	4
ZY1A	0.01	Z_t (0.80) + Z_m (0.20)	8.8	4
ZY3A	0.03	Z_t (0.79) + Z_m (0.21)	8.6	5
ZY5A	0.05	Z_t (0.94) + Z_m (0.06)	6.7	4
ZY10A	0.10	Z_t	6.4	5
ZY20A	0.20	Z_t	5.1	6
ZY30A	0.30	Z_t	4.2	9
ZY40A	0.40	Z_t	3.5	9
ZY50A	0.50	Z_t	3.1	9
ZY60A	0.60	Z_t	2.6	10

Opis: Z_m = faza strukturno usko povezana s monoklinskim ZrO_2 ; Z_t = faza strukturno usko povezana s tetragonskim ili kubičnim ZrO_2

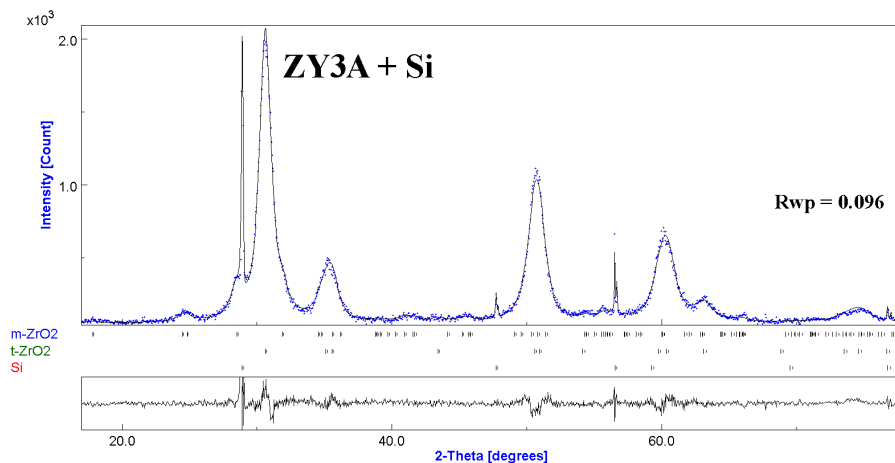
Grafički prikazi rezultata Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranih uzoraka su dani niže (slika 50 – 58). Na svakoj slici nalaze se po dva grafa, gornji graf prikazuje eksperimentalne rezultate (♦) i računati difraktogram u programu MAUD (crna linija), a graf ispod tog prikazuje odstupanje tih podataka, što je izraženo vrijednošću *Rwp* faktora.



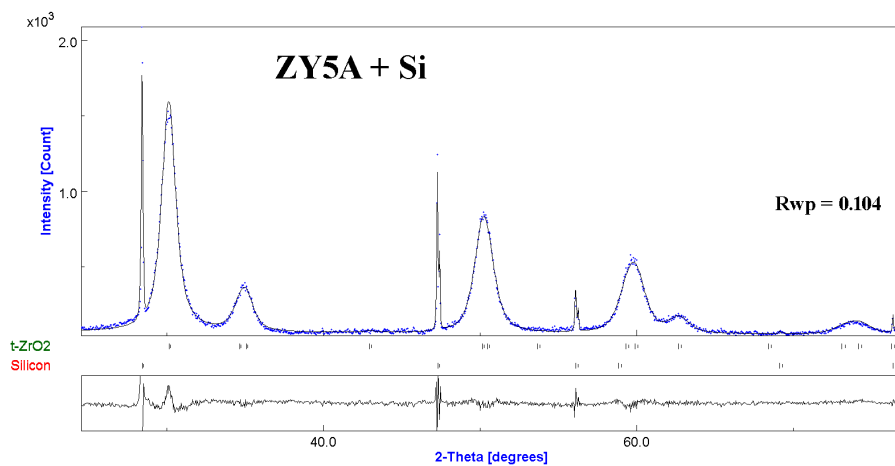
Slika 50. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY0a



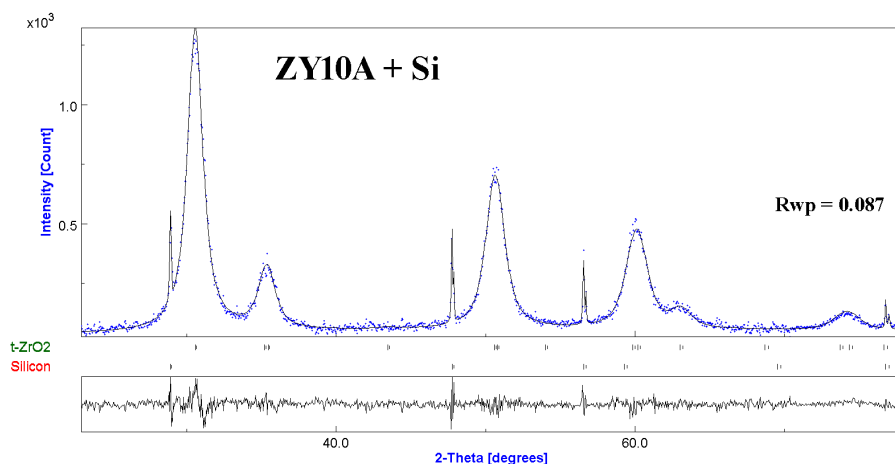
Slika 51. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY1a



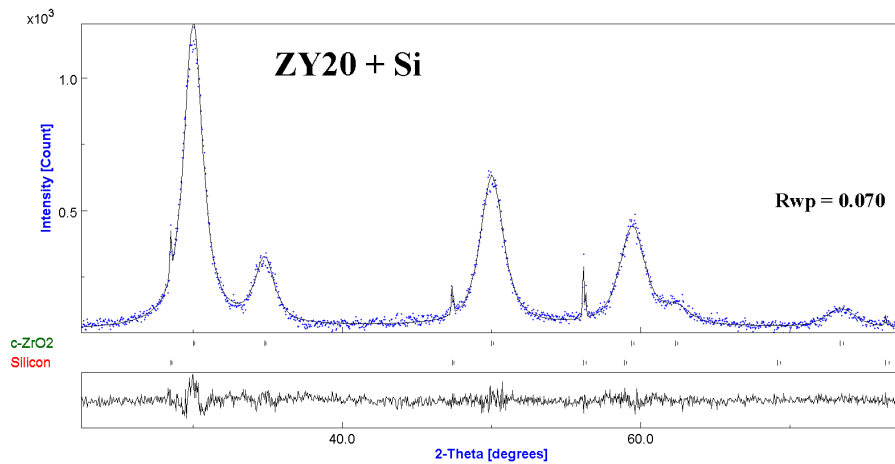
Slika 52. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY3a s dodanim Si standardom



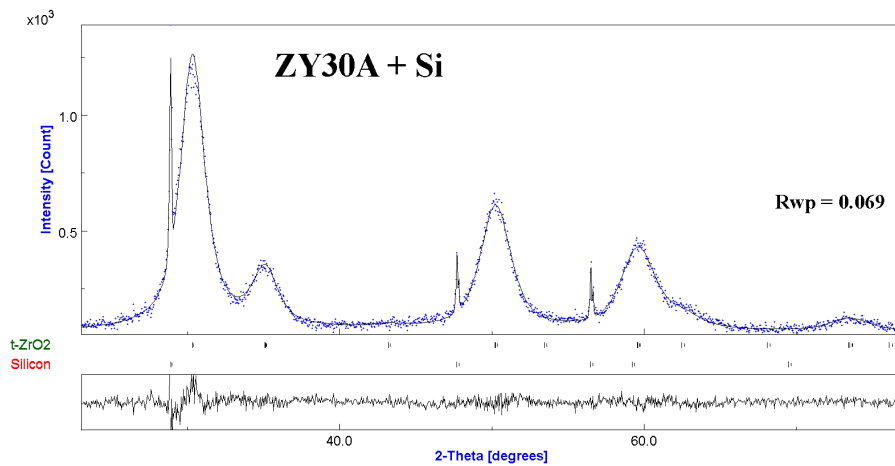
Slika 53. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY5a s dodanim Si standardom



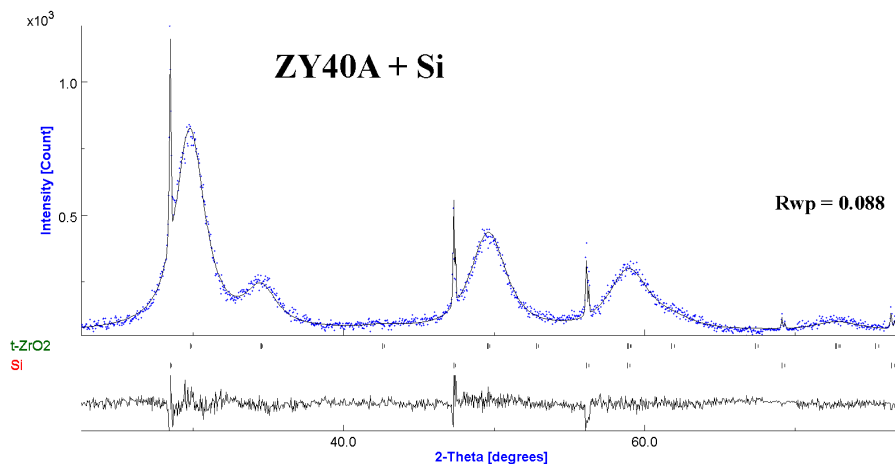
Slika 54. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY10a s dodanim Si standardom



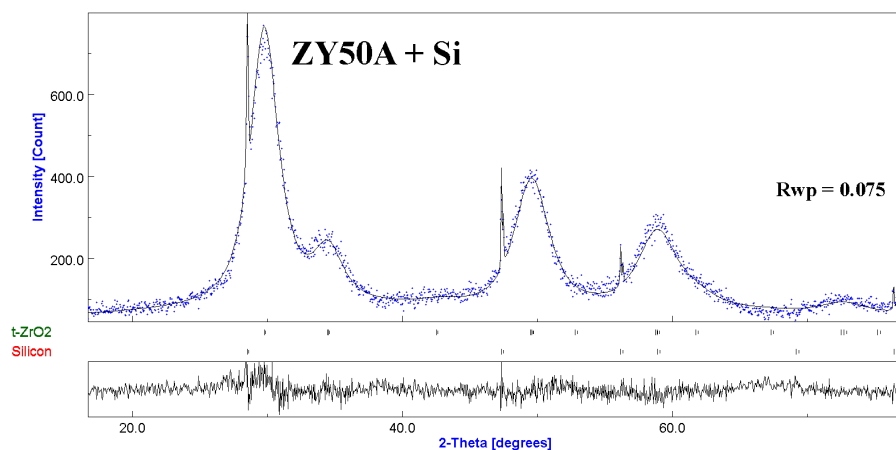
Slika 55. Rezultat Rietveldovog uočinjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY20a s dodanim Si standardom



Slika 56. Rezultat Rietveldovog uočinjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY30a s dodanim Si standardom



Slika 57. Rezultat Rietveldovog uočinjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY40a s dodanim Si standardom



Slika 58. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY50a s dodanim Si standardom

4.1.2 Parametri jedinične ćelije

Tablica 9. prikazuje vrijednosti parametara jediničnih ćelija ZrO_2 čvrstih otopina, dobivenih nakon žarenja amorfnih prekursora sustava $ZrO_2-YO_{1.5}$ s različitim omjerom Y/Zr pri 1000 °C, utvrđeno iz rezultata Rietveldovog utočnjavanja pretpostavljajući $t-ZrO_2$ tip kristalne rešetke.

Tablica 9. Vrijednosti parametara jediničnih ćelija ZrO_2 čvrstih otopina dobivenih nakon žarenja pri 1000 °C

Uzorak	$\frac{Y}{Y + Zr}$	a / nm	c / nm	V / nm^3
ZY3	0,03	0,3600	0,5179	0,06713
			0,5092*	0,1343*
ZY5	0,05	0,3605	0,5175	0,06725
			0,5098*	0,1345*
ZY10	0,10	0,3617	0,5158	0,06749
			0,5115*	0,1350*
ZY20	0,20	0,3643	0,5155	0,06841
			0,5152*	0,1369*
ZY30	0,30	0,3654	0,5167	0,06898
			0,5167*	0,1380*
ZY40	0,40	0,3668	0,5187	0,0698
			0,5188*	0,1400*
ZY50	0,50	0,3685	0,5211	0,07078
			0,5212*	0,1416*
ZY60	0,60	0,3700	0,5232	0,07163
			0,5233*	0,1433*

Opis: $*a \times \sqrt{2}$

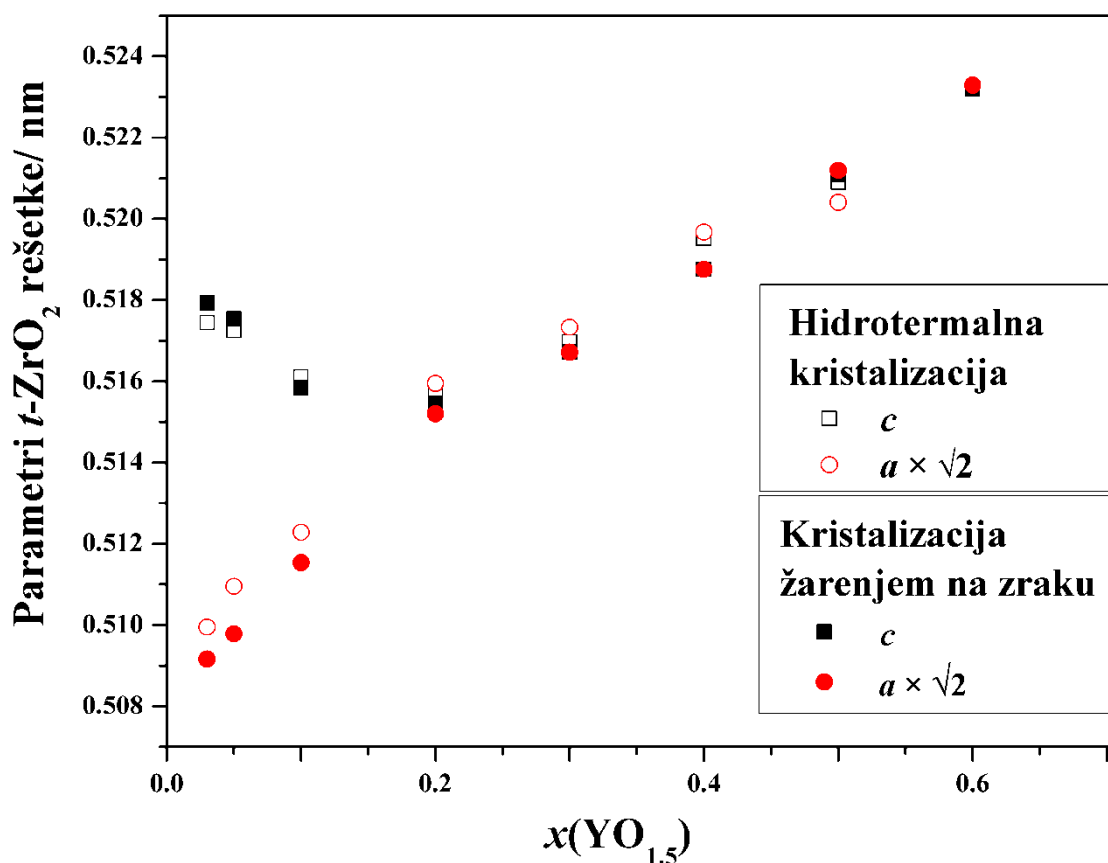
Tablica 10. prikazuje vrijednosti parametara jediničnih ćelija čvrstih otopina ZrO_2 dobivenih hidrotermalnom kristalizacijom vodenih suspenzija sustava ZrO_2 - $YO_{1.5}$ s različitim omjerom Y/Zr, utvrđeno iz rezultata Rietveldovog utočnjavanja pretpostavljajući t - ZrO_2 tip kristalne rešetke.

Tablica 10. Vrijednosti parametara jediničnih ćelija čvrstih otopina ZrO_2 dobivenih hidrotermalnom kristalizacijom

Uzorak	$\frac{Y}{Y + Zr}$	a / nm	c / nm	V / nm^3
ZY3A	0,03	0,3606	0,5175	0,0673
			0,5100*	0,1346*
ZY5A	0,05	0,3613	0,5173	0,0675
			0,5110*	0,1349*
ZY10A	0,10	0,3622	0,5161	0,0677
			0,5123*	0,1355*
ZY20A	0,20	0,3648	0,5158	0,0687
			0,5160*	0,1372*
ZY30A	0,30	0,36581	0,5170	0,0692
			0,5173*	0,1384*
ZY40A	0,40	0,36746	0,5195	0,0702
			0,5197*	0,1403*
ZY50A	0,50	0,36798	0,5209	0,0705
			0,5204*	0,1412*

Opis: * $a \times \sqrt{2}$

Rezultati određivanja vrijednosti parametara jediničnih ćelija iz tablice 9 i 10 prikazani su grafički na slici 59. te rezultati određivanja volumena jedinične ćelije na slici 60.

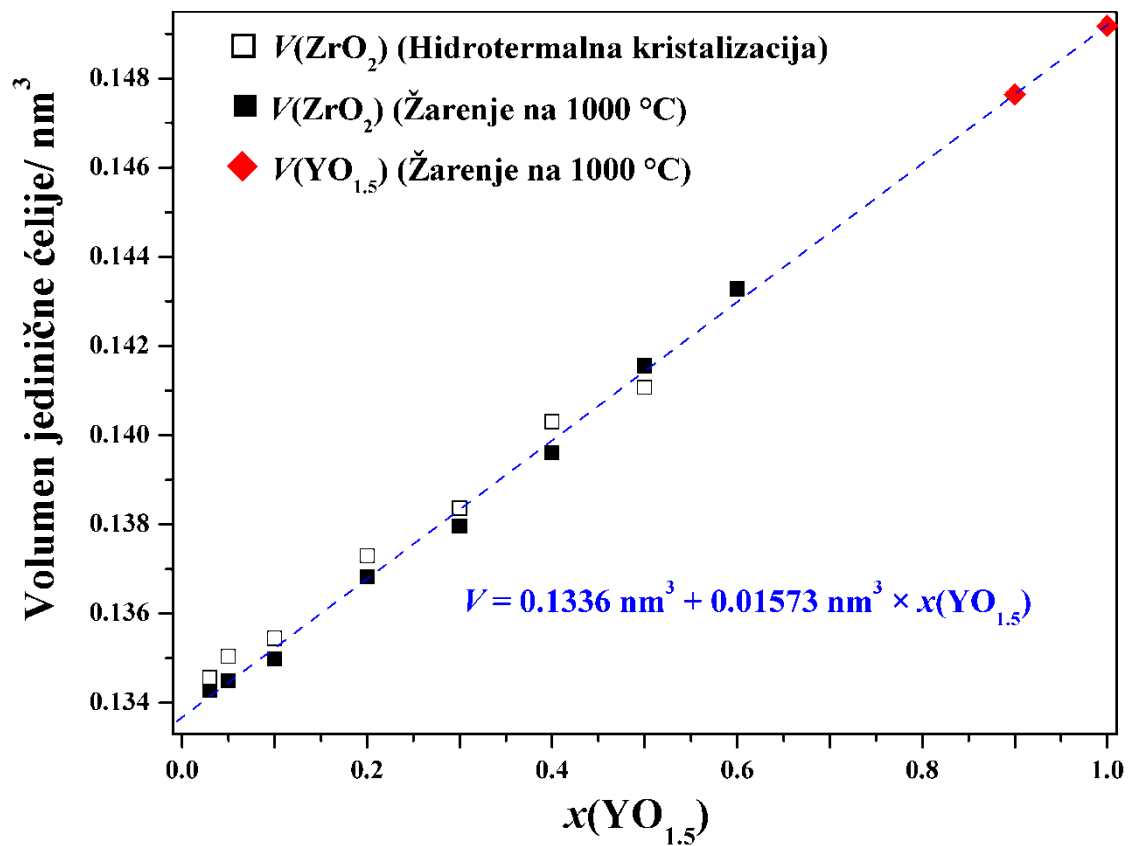


Slika 59. Grafički prikaz parametra $t\text{-ZrO}_2$ kristalne rešetke kao funkcije molarnog udjela $\text{YO}_{1.5}$

Na slici 59. prikazana je ovisnost parametara ćelije $t\text{-ZrO}_2$ o molarnom udjelu $\text{YO}_{1.5}$, parametri su izračunani iz eksperimentalnih podataka, dobivenih dvjema različitim metodama.

U području koncentracija od 0 do 10 mol% $\text{YO}_{1.5}$, parametar c pokazuje linearni pad s porastom udjela $\text{YO}_{1.5}$, od 20 mol% $\text{YO}_{1.5}$ linerano rastu vrijednosti parametra c i linearni porast parametra a , množenog s $\sqrt{2}$ s porastom molarnog udjela $\text{YO}_{1.5}$.

Paralelno linearno povećanje parametra c i parametra $a\sqrt{2}$ s 20% i više mol% $\text{YO}_{1.5}$ ukazuje na učinkovitu stabilizaciju kubične faze cirkonijeva dioksida, dok u području koncentracija do 20 mol% $\text{YO}_{1.5}$ stabilizira tetragonska faza.



Slika 60. Grafički prikaz ovisnosti volumena jedinične ćelije kao funkcije molarnog udjela $\text{YO}_{1.5}$

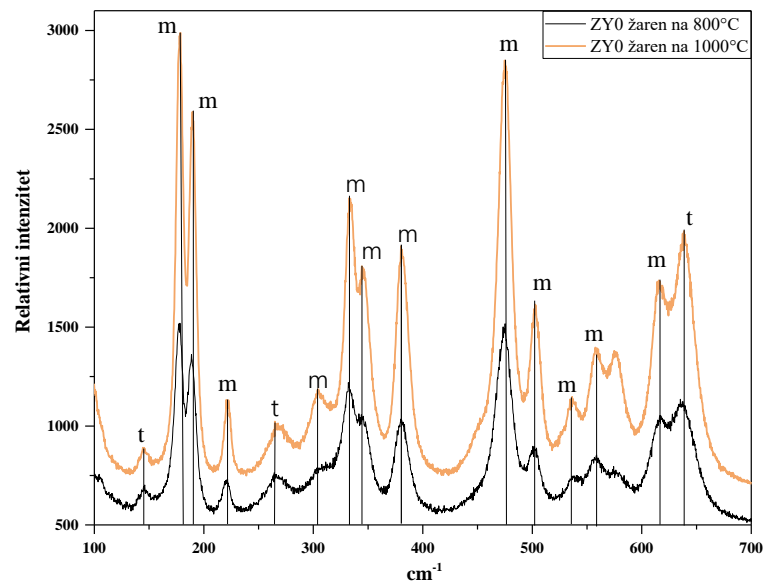
Slika 60. prikazuje grafičku ovisnost volumena jedinične ćelije kao funkcije molarnog udjela $\text{YO}_{1.5}$, iz jednadžbe pravce dobivena je sljedeća ovisnost:

$$V = 0,1336 \text{ nm}^3 + 0,01573 \text{ nm}^3 \cdot x(\text{YO}_{1.5})$$

Iz grafičkog prikaza vidljivo je da volumen jedinične ćelije linearno raste s porastom udjela itrija. Ta se linearna ovisnost se nastavlja i prijelazom u čvrste otopine Y_2O_3 tipa.

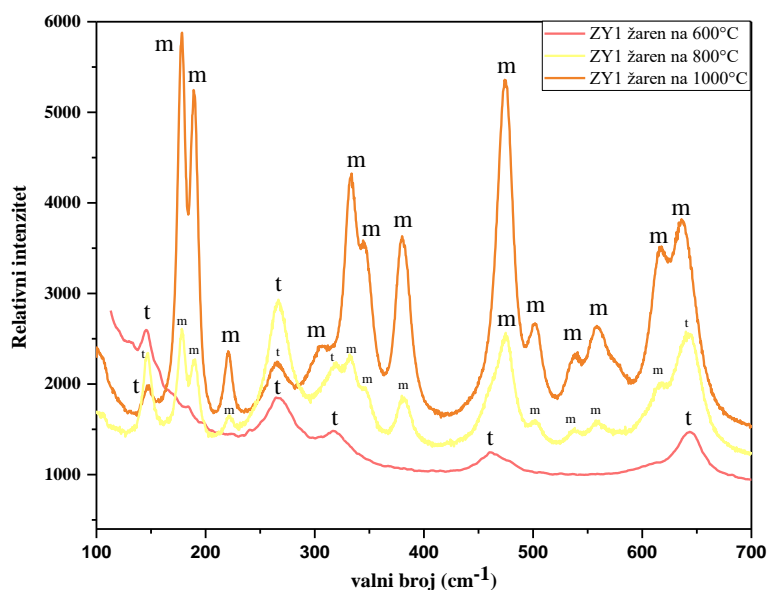
4.2 Rezultati Ramanove spektroskopije

Spektar žarenih uzoraka ZY0 (slika 61) pokazuje uglavnom veću prisutnost monoklinske faze i manje tetragonske faze, što se slaže s rezultatima sastava faza dobivenih Rietveldovom metodom iz tablice 7.



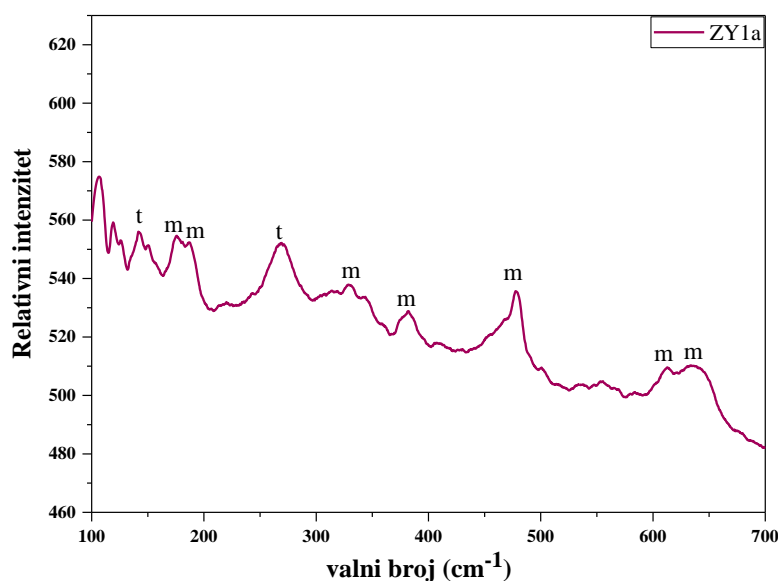
Slika 61. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY0 žarenog pri 800 °C i 1000 °C

Uzorak ZY1 žaren na 600 °C pokazuje samo vrpce povezane s tetragonskom fazom, a daljnjim žarenjem povećava se udio monoklinske faze, kod uzoraka žarenih na 800 i 1000 °C (slika 62).



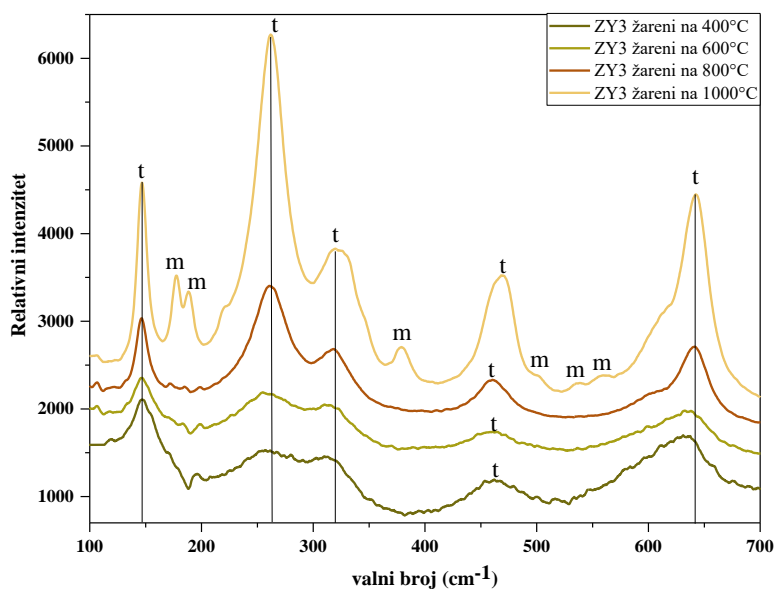
Slika 62. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY1 žarenog pri 600, 800 i 1000 °C

Spektar uzorka ZY1a (slika 63) koji je tretiran hidrotermalno pokazuje puno manje izražene intenzitete vrpce, s obzirom na uzorak ZY1 žaren na 1000 °C. Spektar ovoga uzorka pokazuje prisutnost monoklinske i tetragonske faze, ali veći dio vrpce je vezan za monoklinsku fazu, što se ne podudara s rezultatima Rietveldovog utočnjavanja koji pokazuju da je tetragonska faza dominantna u ovom uzorku.



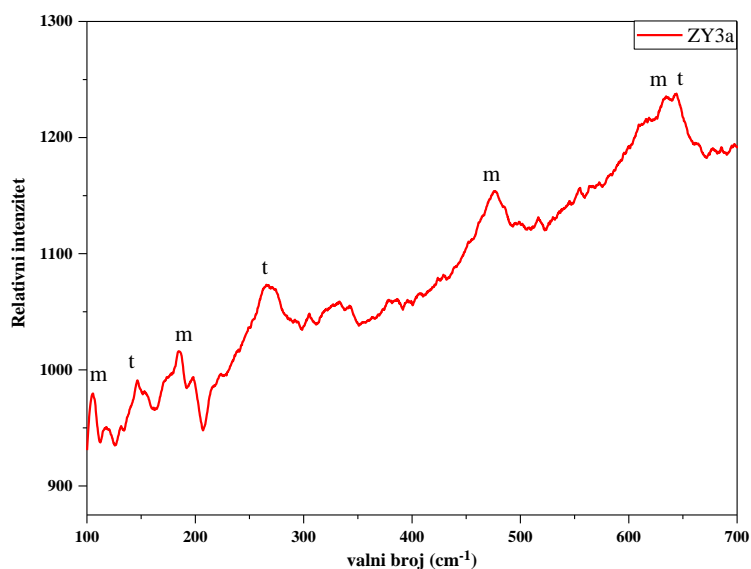
Slika 63. Ramanov spektar hidrotermalno tretiranog uzorka ZY1a

Spektar uzorka ZY3 žarenog pri 400, 600, 800 i 1000 °C (slika 64) opet pokazuje da se žarenjem pri većim temperaturama pojavljuju vrpce monoklinske faze. Uzorci žareni na 400 °C, 600 °C, 800 °C pokazuju vrpce vezane samo za tetragonsku fazu ZrO₂, a uzorak žaren na 1000 °C pokazuje prisutnost i monoklinske faze.



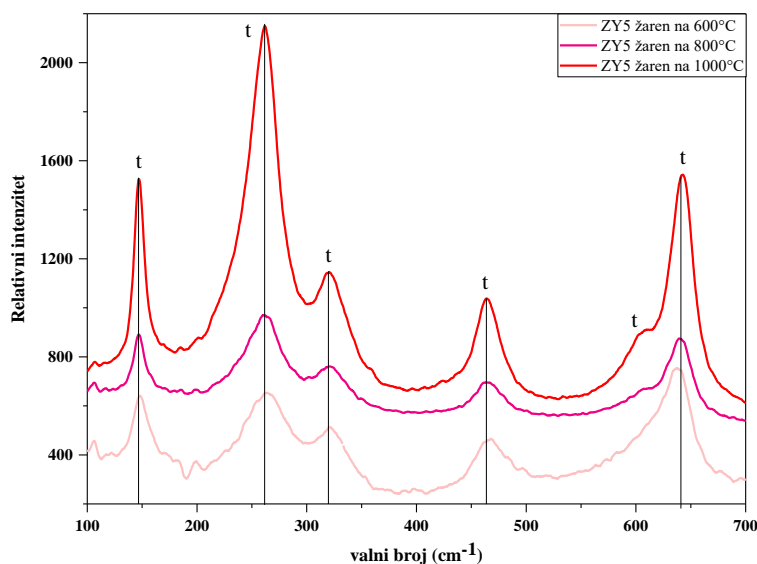
Slika 64. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY3 žarenog pri 400, 600, 800 i 1000 °C

Spektar uzorka ZY3a (slika 65) koji je tretiran hidrotermalno pokazuje manje izražene vrpce, te signale šuma, no vidljive su vrpce vezane za monoklinsku i tetragonsku fazu.

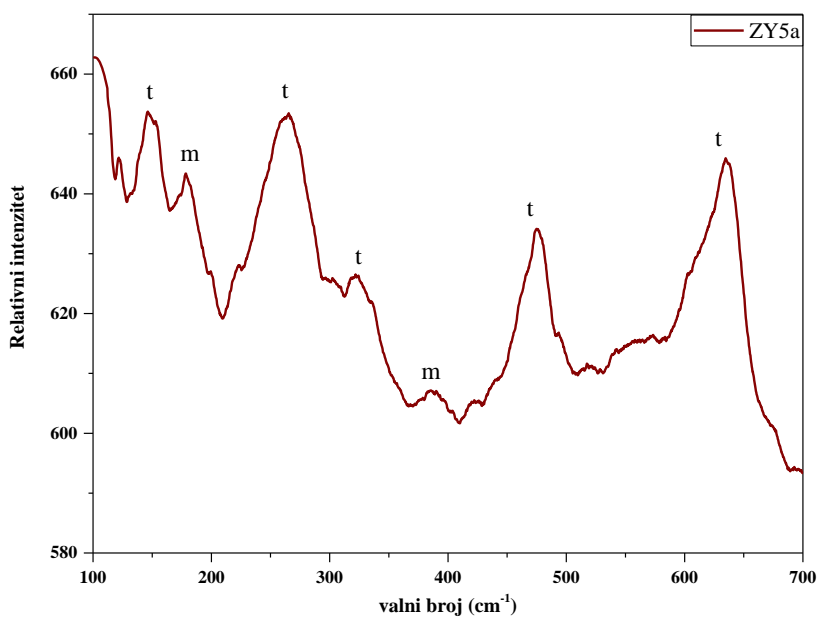


Slika 65. Ramanov spektar hidrotermalno tretiranog uzorka ZY3a

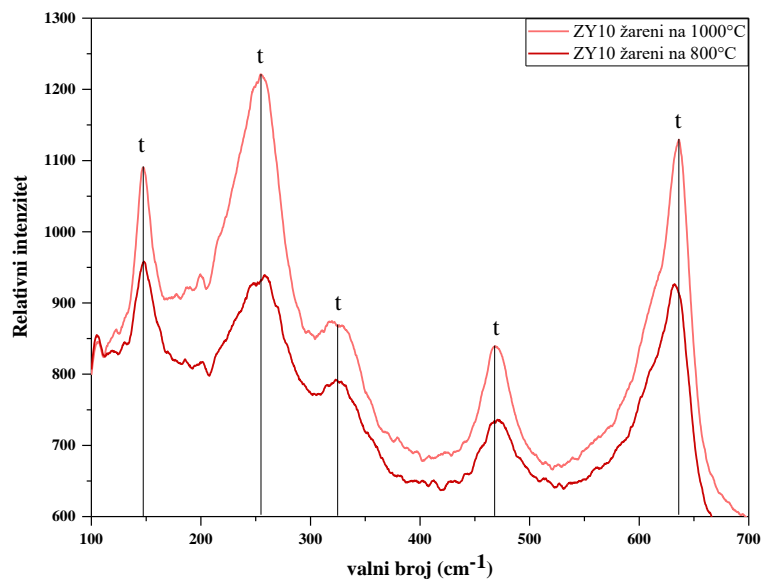
Spektar uzorka ZY5 žarenog pri 600, 800 i 1000 °C (slika 66) i spektar uzorka ZY10 žarenog pri 800 i 1000 °C (slika 68), pokazuju samo vrpce vezane za tetragonsku fazu. Spektar uzorka ZY5a (slika 67) prikazuje prisutnost dominantno tetragonske faze, vrlo malo je vrpce vezano za monoklinsku fazu, na spektru hidrotermalno tretiranog uzorka ZY10a prisutna je samo tetragonska faza (slika 69).



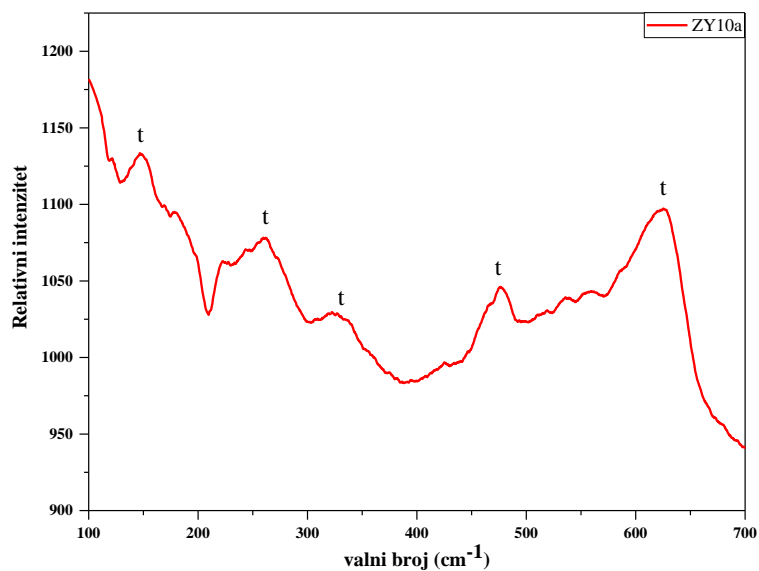
Slika 66. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY5 žarenog pri 600, 800 i 1000 °C



Slika 67. Ramanov spektar hidrotermalno tretiranog uzorka ZY5a

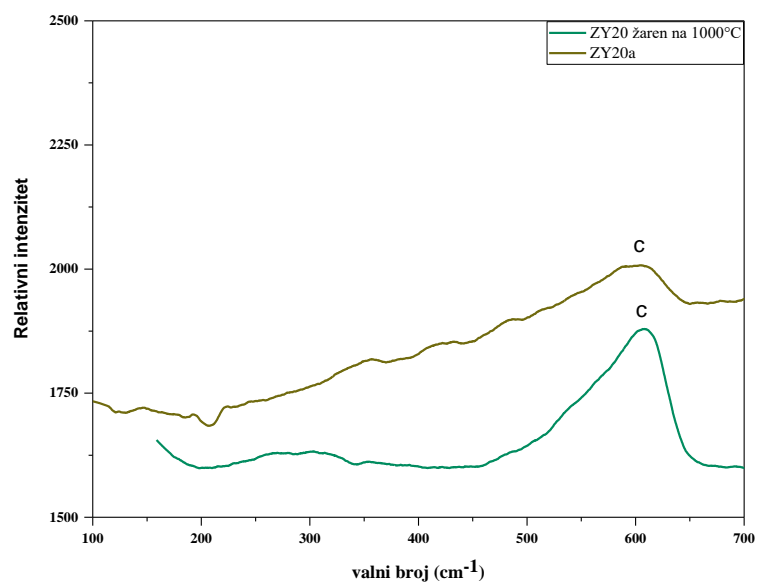


Slika 68. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY10 žarenog pri 800 i 1000 °C



Slika 69. Ramanov spektar hidrotermalno tretiranog uzorka ZY10a

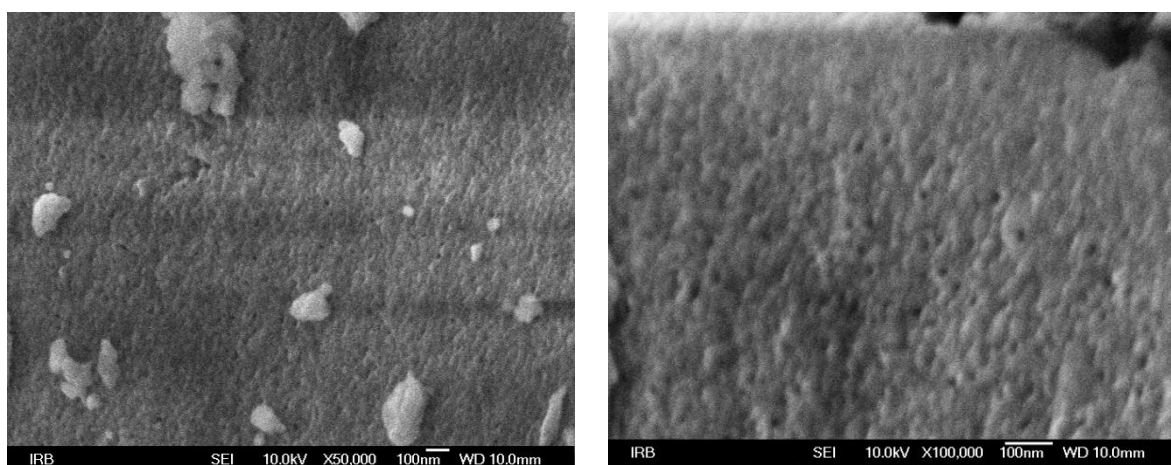
Spektri uzoraka ZY20, žarenog na 1000 °C i ZY20a (slika 70) ima jednu razlučivu vrpcu vezanu za kubičnu fazu cirkonijevog dioksida, što se slaže s rezultatima određivanja parametara ćelije (slika 59), koji pokazuju da pri ugradnji 20% mol YO_{1.5} dolazi do stabilizacije kubične faze.



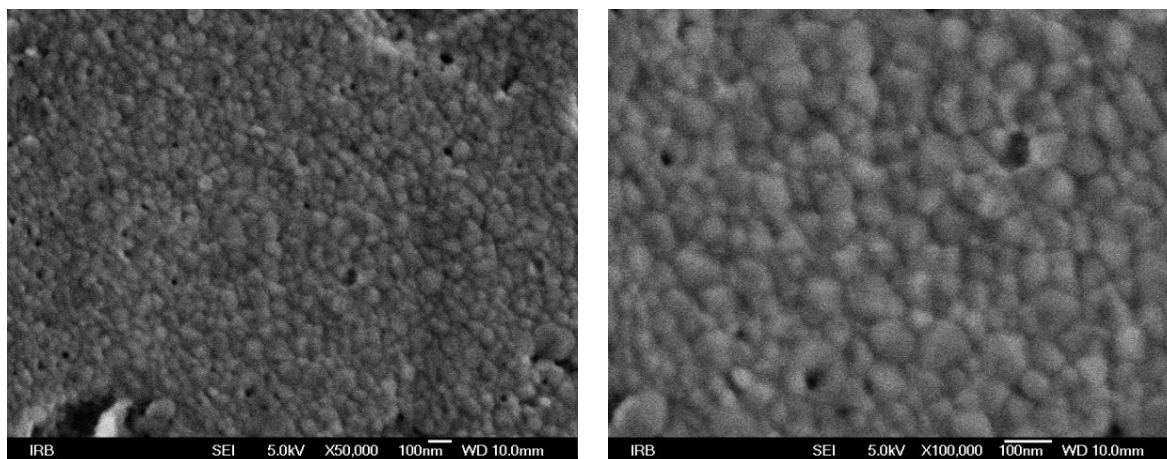
Slika 70. Usporedba Ramanovih spektara ZY20 žarenih uzoraka te hidrotermalno pripremljenog ZY20a uzorka

4.3 Rezultati pretražnog elektronskog mikroskopa

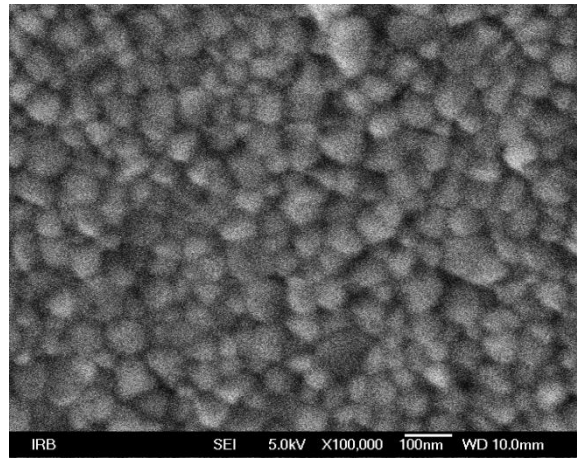
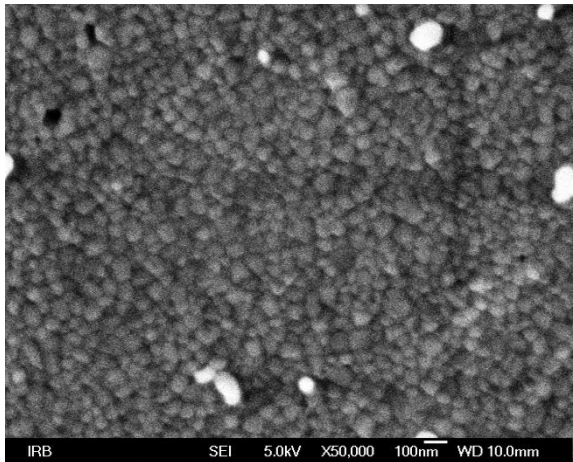
Žareni uzorci pokazuju jasnu kristalnu strukturu kod udjela $YO_{1.5}$ od 1 do 20 mol %, promatrane čestice su sferične i nanometarskih veličina. Uzorci s udjelom $YO_{1.5}$ 30 – 90 mol % imaju čvrstu strukturu, ali nisu vidljive pojedine čestice. Pri 95 % $YO_{1.5}$ opet su vidljive pojedine sferične čestice i na uzorcima s 97% i 99% $YO_{1.5}$ su vrlo jasno izražene. Kako je ovo područje bogato itrijem, radi se o česticama itrijevog oksida.(slike 71 – 87)



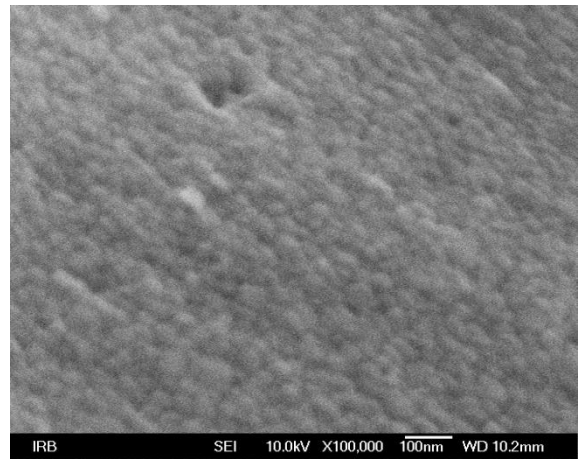
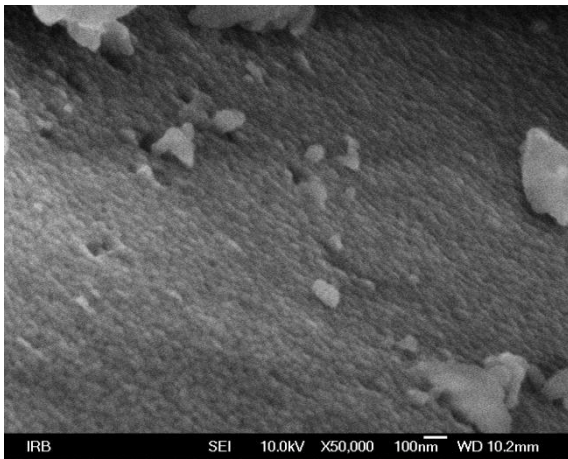
Slika 71. SEM mikrografije uzorka ZY0 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju



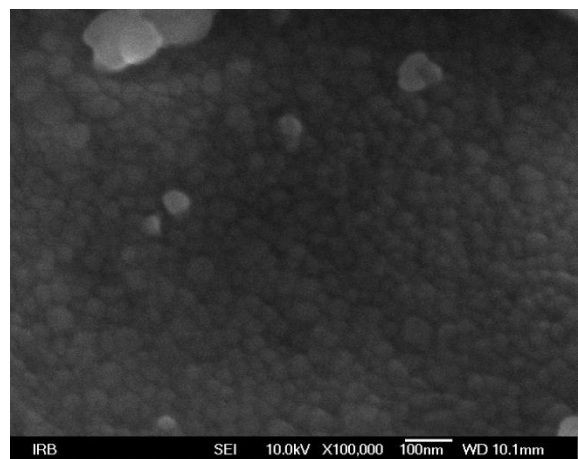
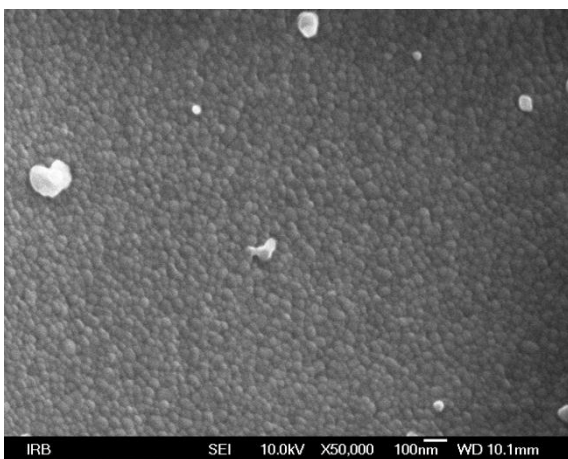
Slika 72. SEM mikrografije uzorka ZY1 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju



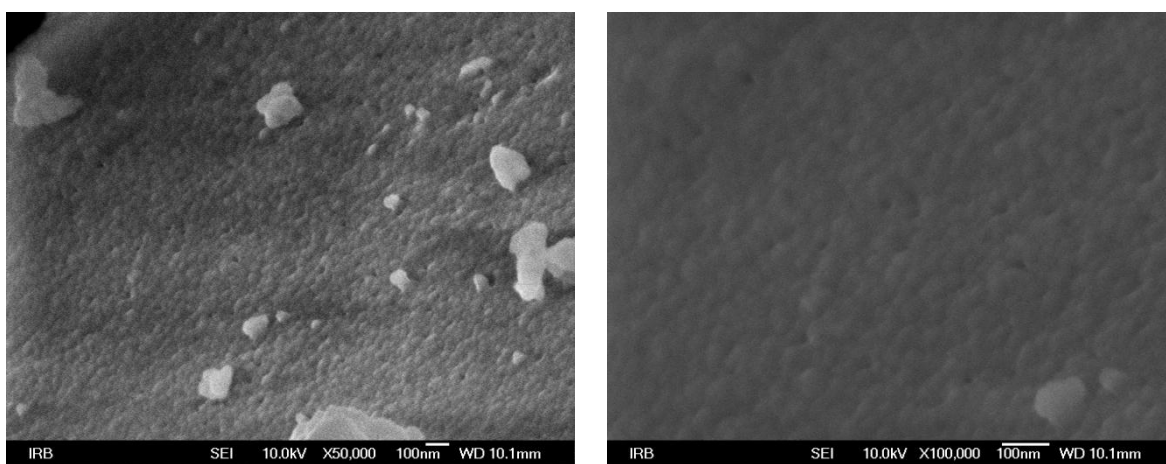
Slika 73. SEM mikrografije uzorka ZY3 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju



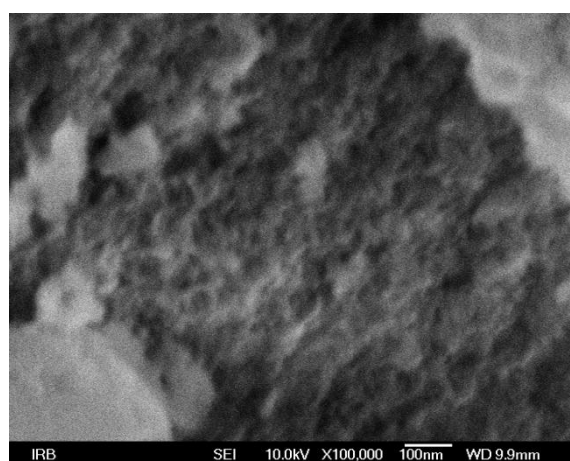
Slika 74. SEM mikrografije uzorka ZY5 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju



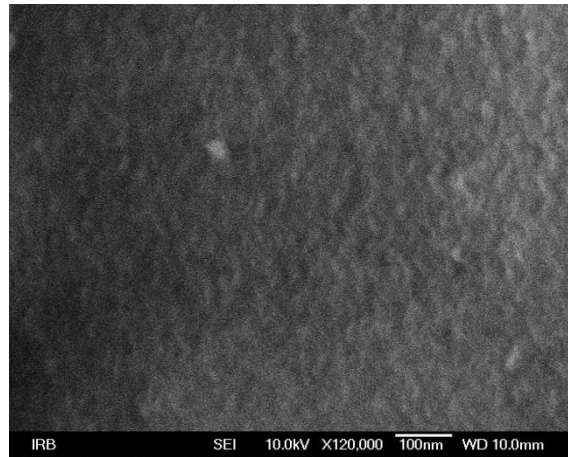
Slika 75. SEM mikrografije uzorka ZY10 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju



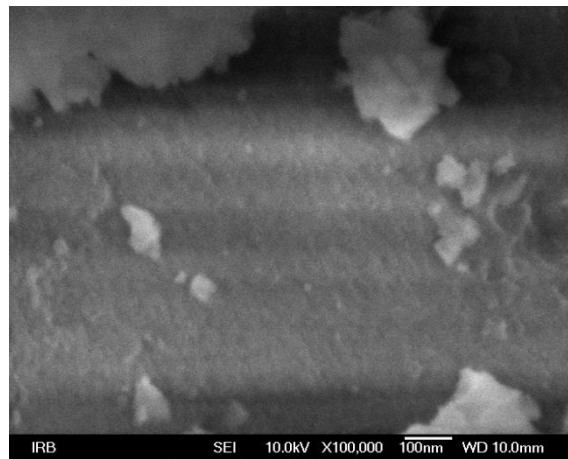
Slika 76. SEM mikrografije uzorka ZY20 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju



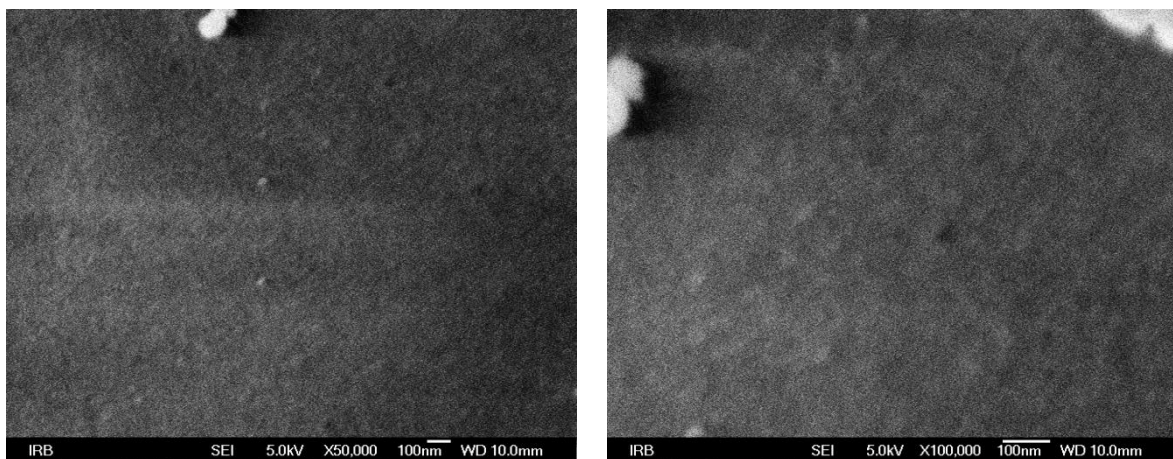
Slika 77. SEM mikrografija uzorka ZY30 žarenog na 1000 °C



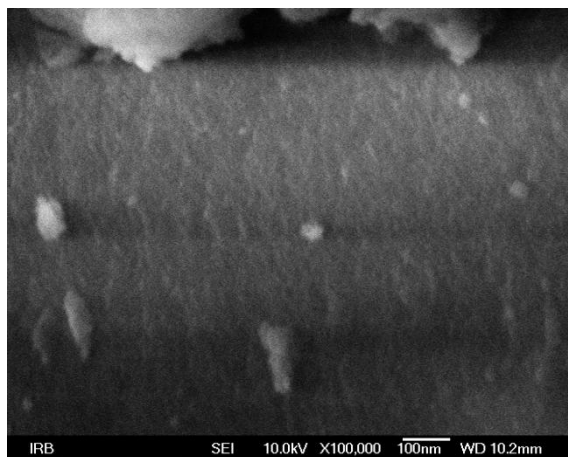
Slika 78. SEM mikrografija uzorka ZY40 žarenog na 1000 °C



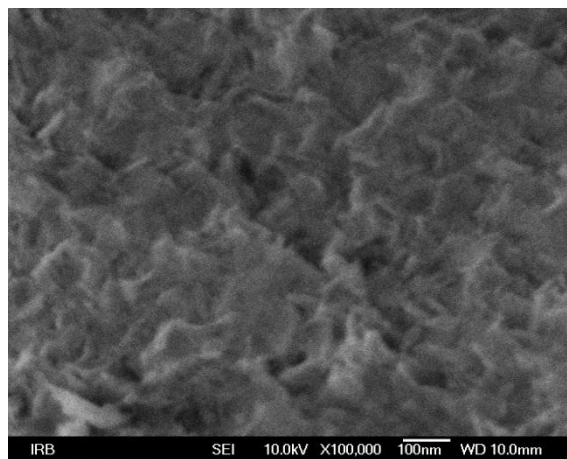
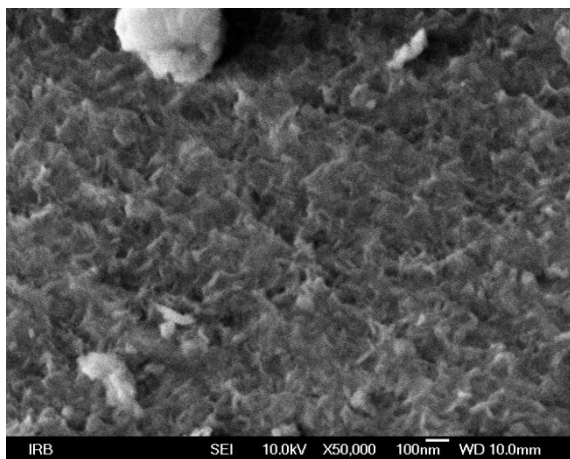
Slika 79. SEM mikrografija uzorka ZY50 žarenog na 800 °C



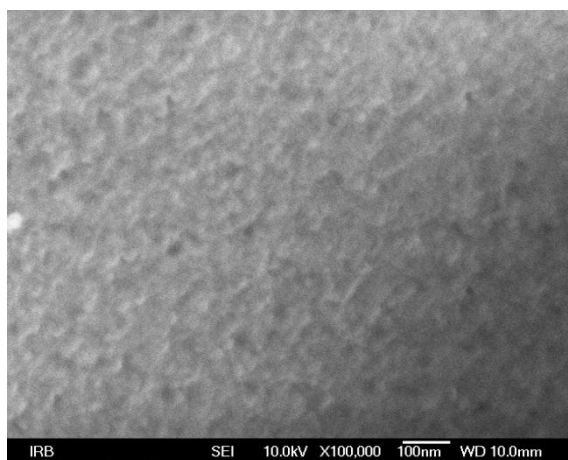
Slika 80. SEM mikrografije uzorka ZY60 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju



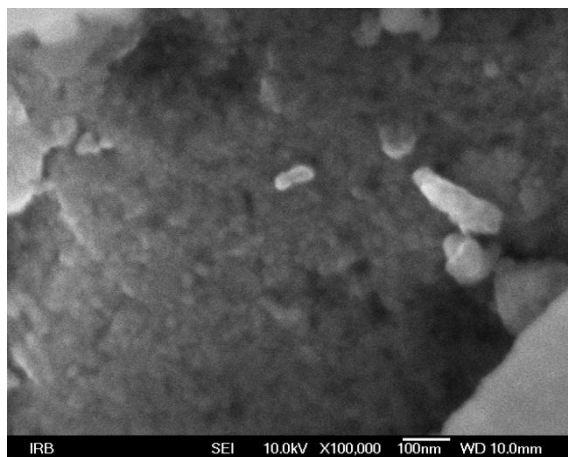
Slika 81. SEM mikrografije uzorka ZY70 žarenog na 1000 °C



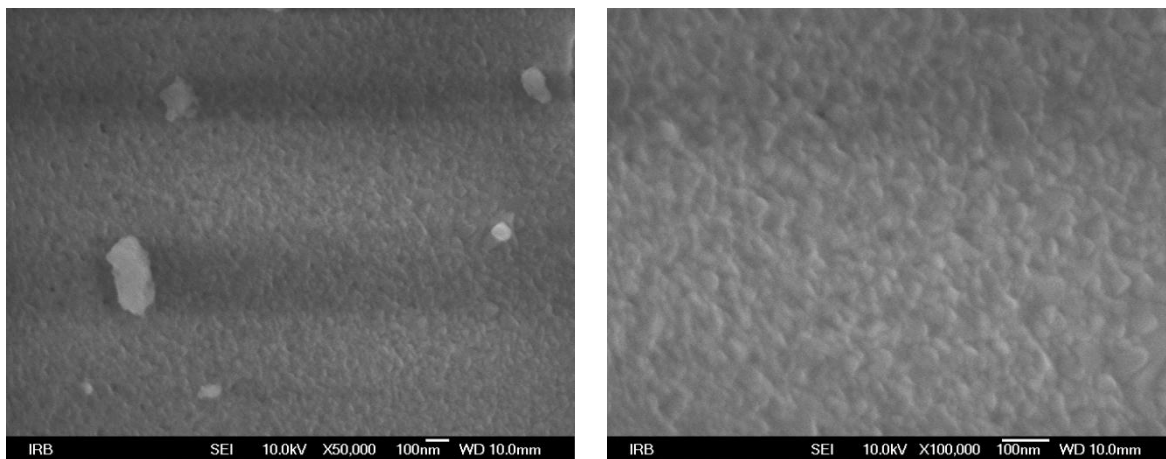
Slika 82. SEM mikrografije uzorka ZY80 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju



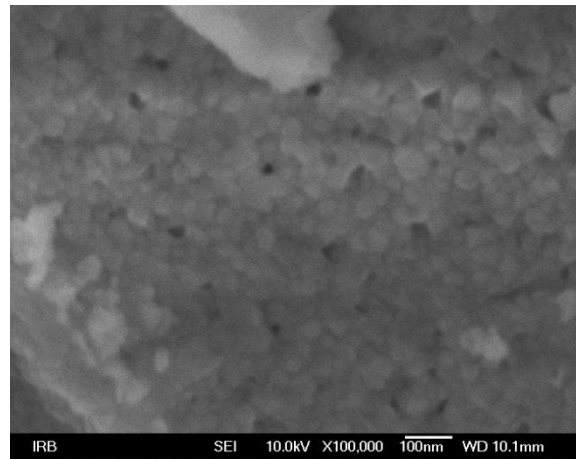
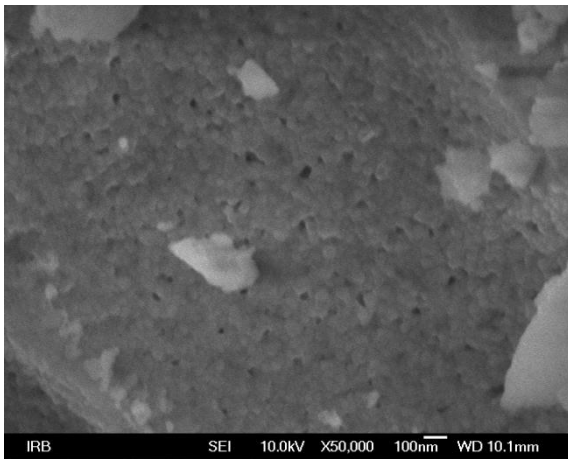
Slika 83. SEM mikrografija uzorka ZY90 žarenog na 1000 °C



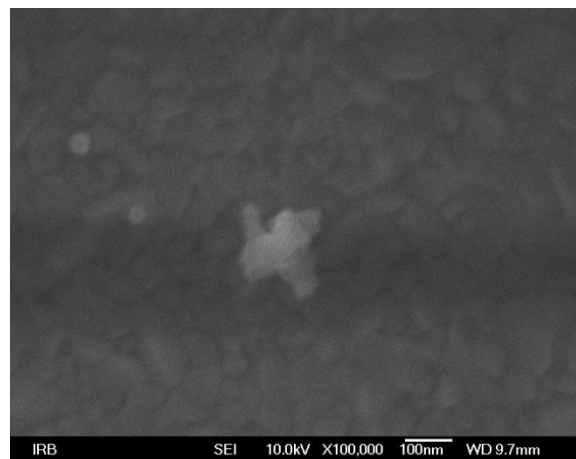
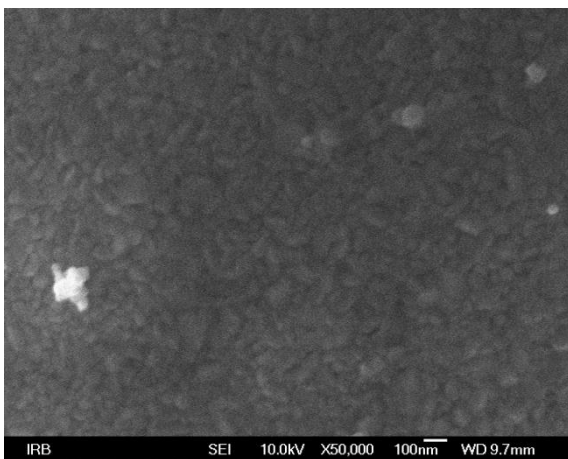
Slika 84. SEM mikrografija uzorka ZY95 žarenog na 1000 °C



Slika 85. SEM mikrografije uzorka ZY97 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju

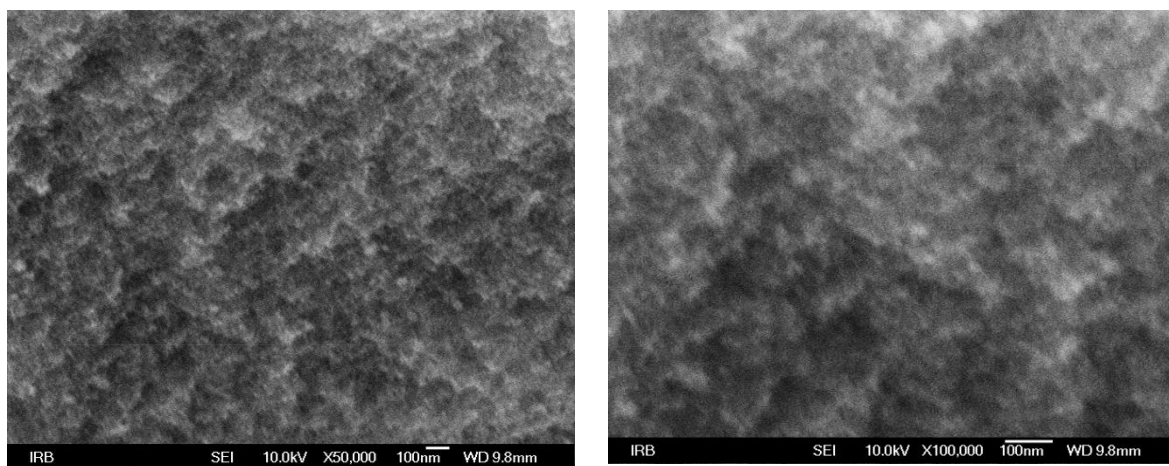


Slika 86. SEM mikrografije uzorka ZY99 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju

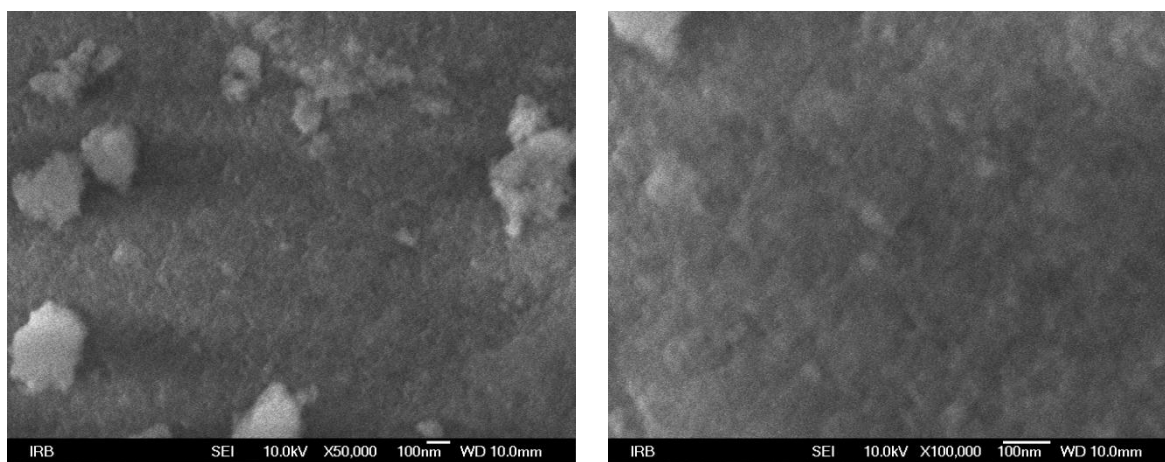


Slika 87. SEM mikrografije uzorka ZY100 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju

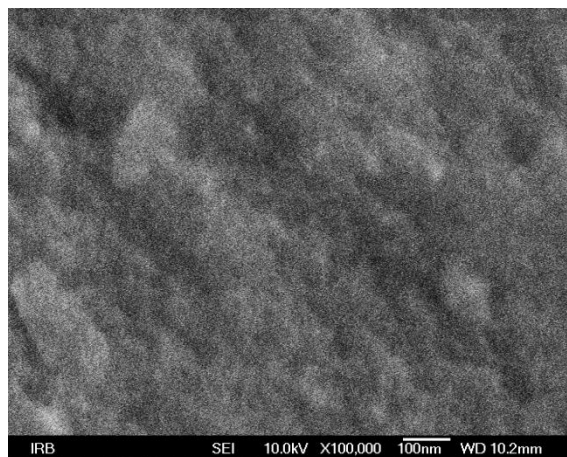
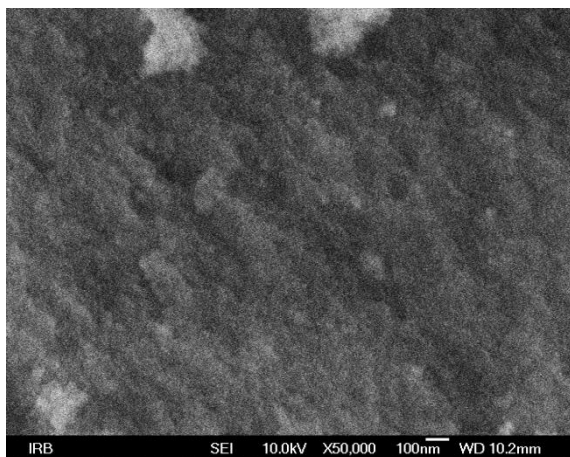
Uzorci pripremljeni hidrotermalno (slika 88 – 95) djeluju amorfno, ali rendgenska analiza je pokazala da su uzorci kristalni ali širina maksimuma pokazuje da se radi o malim česticama koje nisu vidljive pod ovim povećanjem. Promatranjem uzorka ZY60a i ZY70a pri manjem povećanju, vidljive su štapičaste strukture i postojanje nakupina čestica.



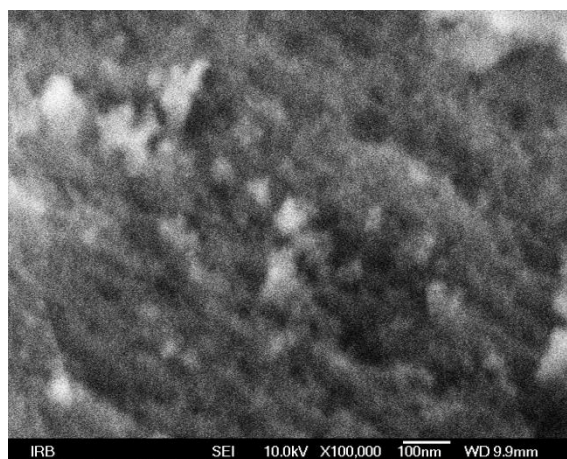
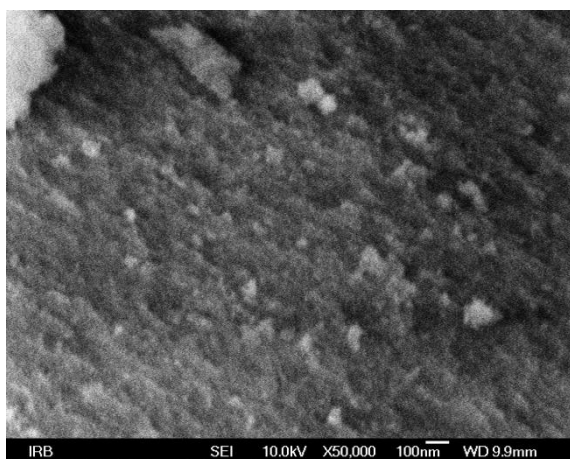
Slika 88. SEM mikrografije uzorka ZY1a pri različitom povećanju



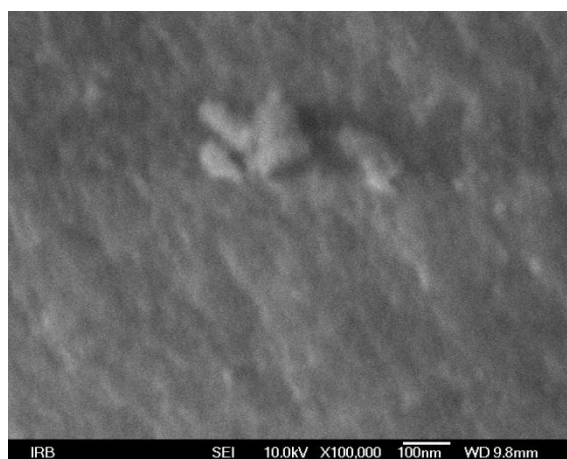
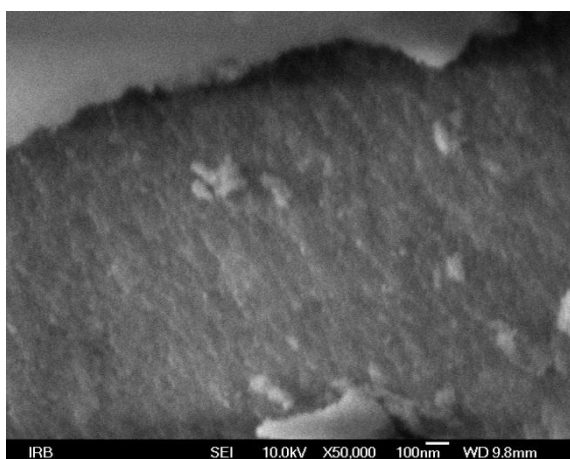
Slika 89. SEM mikrografije uzorka ZY3a pri različitom povećanju



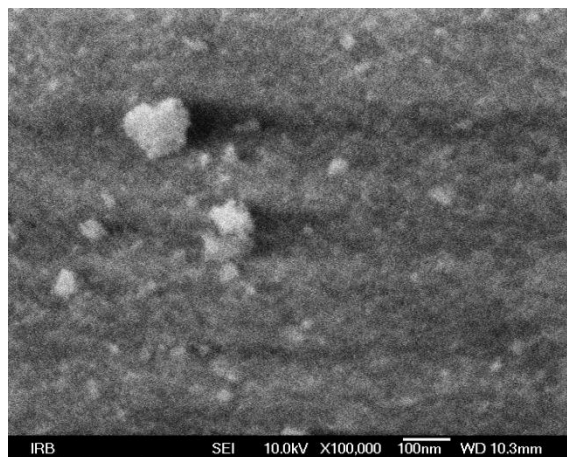
Slika 90. SEM mikrografije uzorka ZY5a pri različitom povećanju



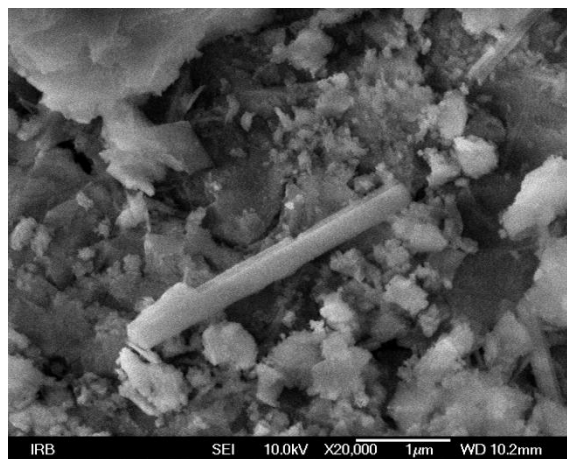
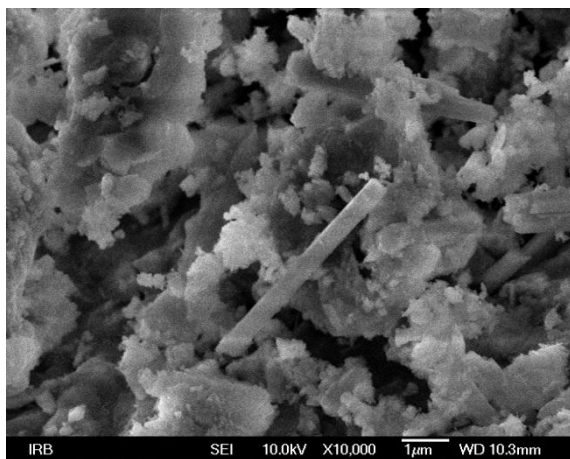
Slika 91. SEM mikrografije uzorka ZY10a pri različitom povećanju



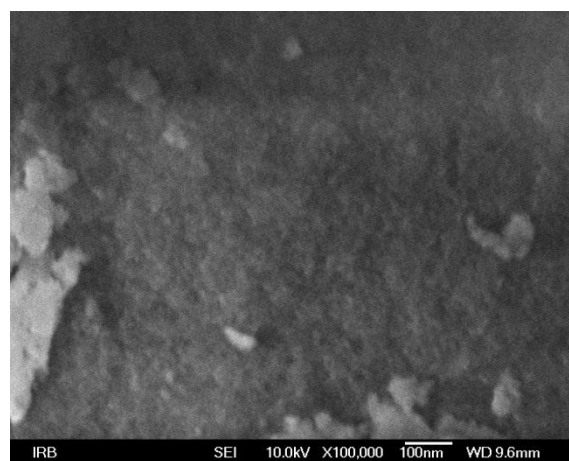
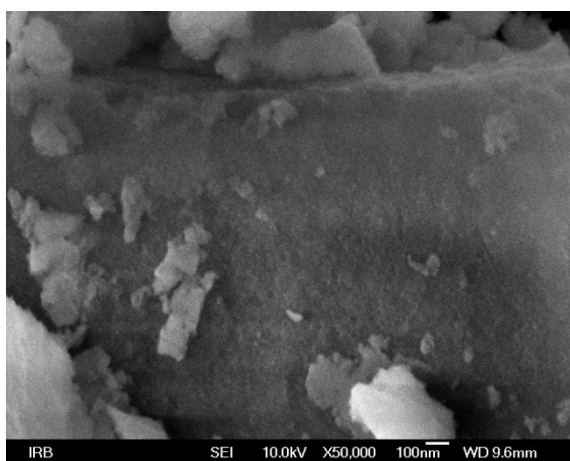
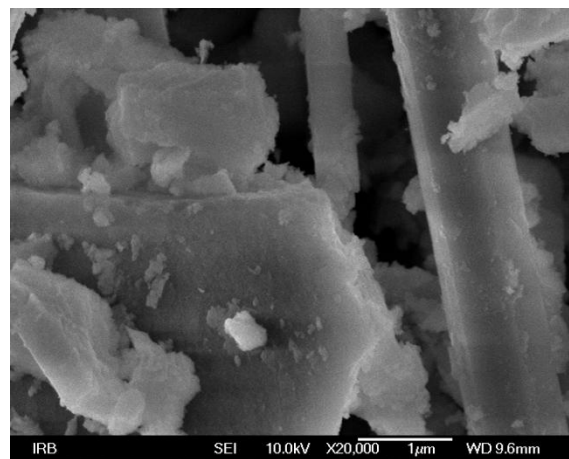
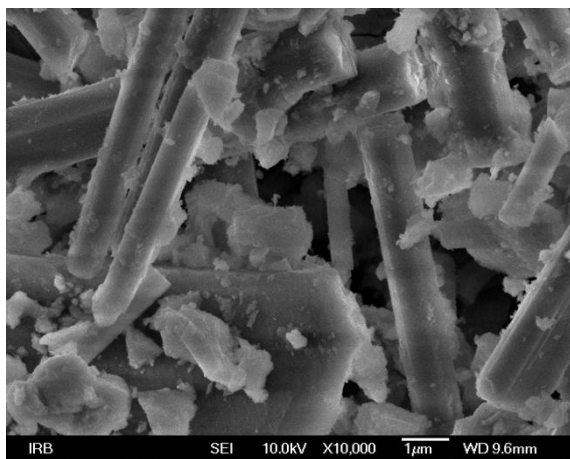
Slika 92. SEM mikrografije uzorka ZY20a pri različitom povećanju



Slika 93- SEM mikrografije uzorka ZY50a pri različitom povećanju



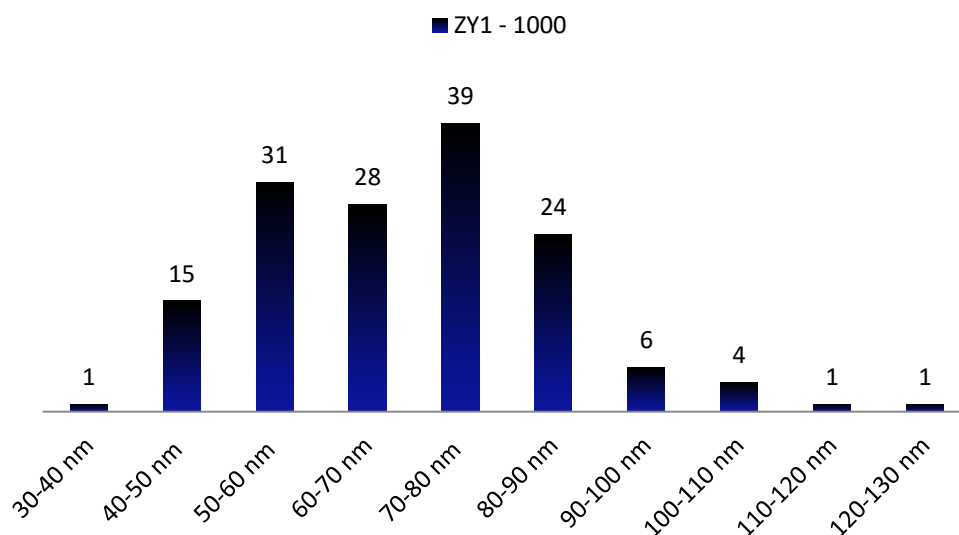
Slika 94. SEM mikrografije uzorka ZY60a pri različitom povećanju



Slika 95. SEM mikrografije uzorka ZY70a pri različitim povećanjima

4.3.1 Raspodjela veličine čestica

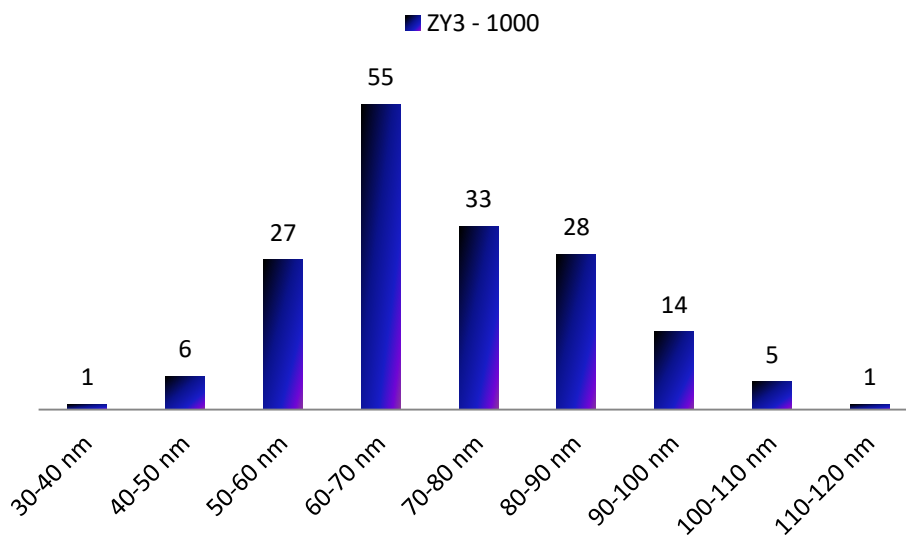
Analiza veličine čestica pokazuje da kod uzorka žarenih na 1000 °C s povećanjem udjela itrija dolazi do smanjenja veličine čestica. Uz raspodjelu veličine čestica uzorka (slike 96 – 100) izračunata je prosječna veličina čestica i određen je medijan (tablice 11 – 15).



Slika 96. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY1 žarenog na 1000 °C

Tablica 11. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY1 – 1000

BROJ ČESTICA	150
PROSJEČNA VELIČINA ČESTICA	69 nm
MEDIJAN	70 nm



Slika 97. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY3 žarenog na 1000 °C

Tablica 12. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY3 – 1000

BROJ ČESTICA

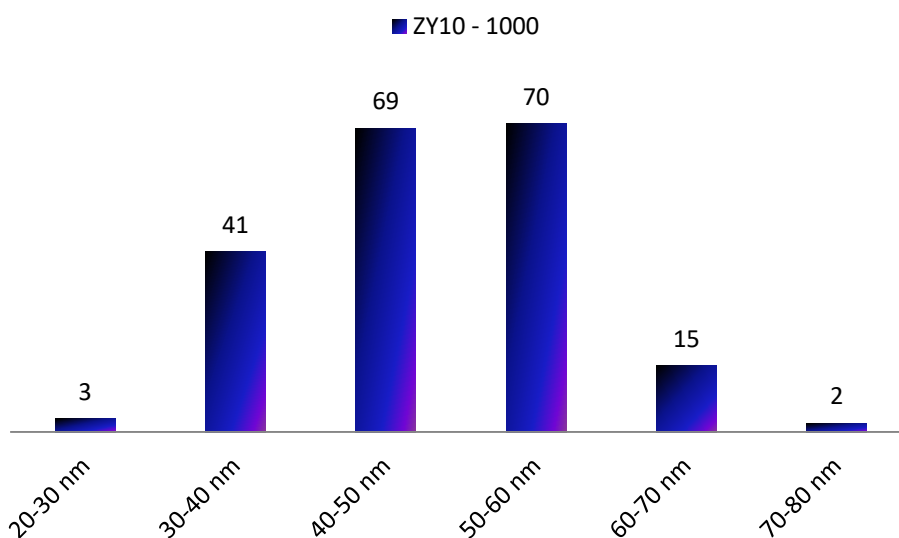
170

PROSJEČNA VELIČINA ČESTICA

72 nm

MEDIJAN

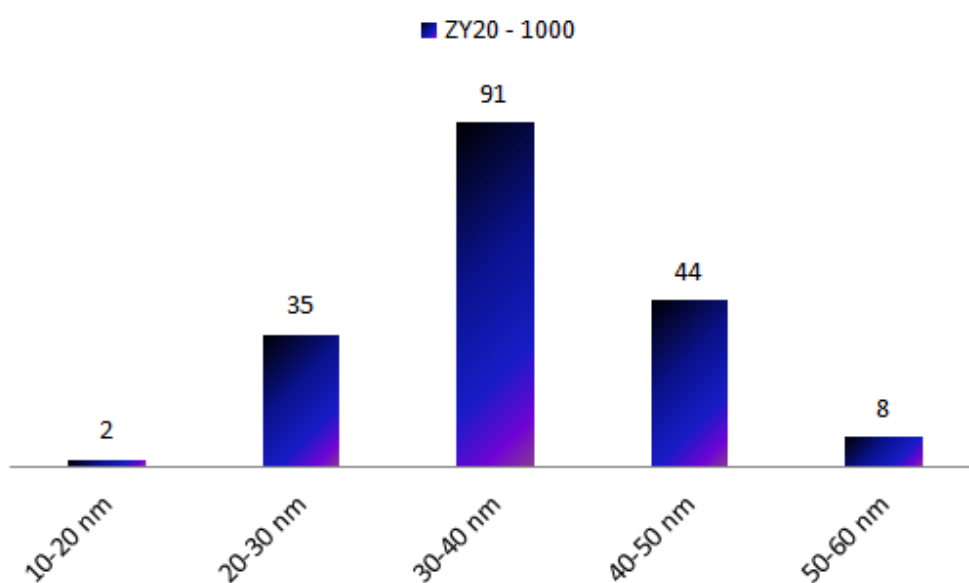
70 nm



Slika 98. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY10 žarenog na 1000 °C

Tablica 13. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY10 – 1000

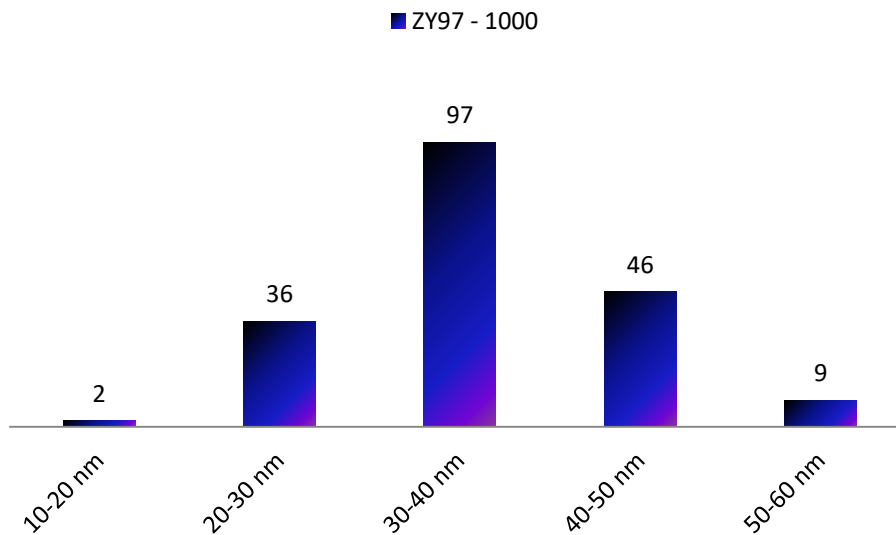
BROJ ČESTICA	200
PROSJEČNA VELIČINA ČESTICA	48 nm
MEDIJAN	48 nm



Slika 99. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY20 žarenog na 1000 °C

Tablica 14. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY20 – 1000

BROJ ČESTICA	180
PROSJEČNA VELIČINA ČESTICA	36 nm
MEDIJAN	34 nm



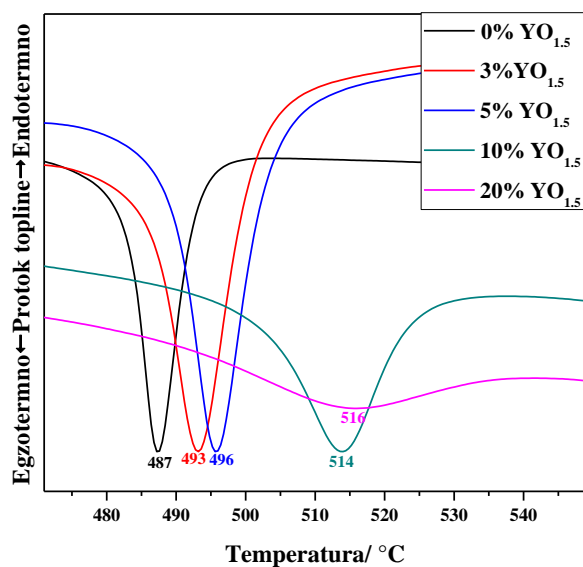
Slika 100. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY97 žarenog na 1000 °C

Tablica 15. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY97 – 1000

BROJ ČESTICA	190
PROSJEČNA VELIČINA ČESTICA	36 nm
MEDIJAN	35 nm

4.4 Rezultati razlikovne pretražne kalorimetrije

Rezultati razlikovne pretražne kalorimetrije amorfnih uzoraka (slika 101), prije žarenja, pokazuju endotermne promjene koje se mogu pripisati dehidraciji, pri daljnjem zagrijavanju uzoraka dolazi do njihove kristalizacije. Uzorak čistog ZrO_2 pokazuje kristalizaciju pri $487\text{ }^\circ\text{C}$ te s dodatkom itrija i povećanjem udjela itrija dolazi do povećanja temperature kristalizacije.



Slika 101. Rezultati DSC analize amorfnih prekursora uzoraka s molarnim udjelom $YO_{1.5}$ od 0 do 20 %

5 ZAKLJUČAK

Fazna analiza kristalnih produkata iz sustava ZrO_2 - Y_2O_3 je ukazala na veliku sposobnost međusobnog miješanja Zr^{4+} i Y^{3+} iona unutar njihovih oksidnih struktura (stvaranja čvrstih otopina).

Rezultati preciznog određivanja parametara jediničnih ćelija kristalnih produkata, primjenom Rietveldovog utočnjavanja difraktograma uzoraka s dodanim standardom, su pokazali da bez obzira na sintetski put korišten za dobivanje kristalnih produkata iz sustava ZrO_2 - Y_2O_3 (hidrotermalni tretman ili žarenje amorfnih kserogelova na zraku) ugradnja manjih udjela itrijevih iona (do 20 mol%) stabilizira tetragonski polimorf ZrO_2 , dok ugradnja 20 ili više mol% itrija dovodi do stabilizacije kubičnog polimorfa ZrO_2 . Utjecaj ugradnje itrija na fazni sastav čvrstih otopina ZrO_2 tipa potvrđen je i rezultatima Ramanove spektrometrije.

Volumen jedinične ćelije čvrstih otopina ZrO_2 tipa linearno raste s porastom udjela itrija, a ta linearna ovisnost se nastavlja i prijelazom u čvrste otopine Y_2O_3 tipa. Rezultati SEM analize i analize proširenja difrakcijskih linija su pokazali da porast temperature žarenja uzoraka dovodi do povećanja kristalnih zrnaca i smanjenja poroznosti, a porast udjela dopiranog kationa do smanjenja kristalnosti dobivenih čvrstih otopina.

6 LITERATURA

- [1] E. H. Kisi i C. J. Howard, »Crystal Structures of Zirconia Phases and their Inter-Relation,« *Key Engineering Materials*, svez. 153, pp. 1-36, 1998.
- [2] G. Štefanić, S. Musić, S. Popović i K. Furić, »Formation of ZrO₂ by the Thermal Decomposition of Zirconium Salts,« *Croatica Chemica Acta*, svez. 69, br. 1, pp. 223-239, 1996.
- [3] M. T. Dorn i K. G. Nickel, »Zirconia ceramics: Phase transitions and Raman microspectroscopy,« u *High Pressure Surface Science and Engineering*, London, IOP Publishing Ltd, 2004, pp. 467-521.
- [4] D. K. Smith i H. W. Newkirk, »The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO₂),« *Acta Crystallographica*, svez. 18, pp. 983-991, 1965.
- [5] P. Bouvier, A. Dianoux, E. Djurado i G. Lucazeau, »Low temperature phase transformation of nanocrystalline tetragonal ZrO₂,« *International Journal of Inorganic Materials*, svez. 3, pp. 647-654, 2001.
- [6] U. Martin, H. Boysen i F. Frey, »Neutron powder investigation of tetragonal and cubic stabilized,« *Acta Crystallographica Section B*, svez. 49, br. 3, pp. 403-413, 1993.
- [7] Živko-Babić, J. Carek, A. Jakovac, M., »Cirkonijeva keramika u stomatološkoj protetici,« *Acta Stomat Croat*, pp. 19-23, 2005..
- [8] O. A. Graeve, »Zirconia,« u *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, New York, Springer Science+Business Media, 2008, pp. 169-193.
- [9] K. Momma, »VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,« *J. Appl. Crystallogr*, svez. 44, pp. 1272-1276, 2011.
- [10] C. A. M. Volpato, L. G. A. Garbelotto, M. C. Fredel i F. Bondioli, »Application of Zirconia in Dentistry: Biological, Mechanical and Optical Considerations,« u *Advances in Ceramics - Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*, Rijeka, InTech, 2011, pp. 397-420.
- [11] R. Terki, G. Bertrand, H. Aourag i C. Coddet, »Structural and electronic properties of zirconia phases: A FP-LAPW investigations,« *Materials Science in Semiconductor Processing*, svez. 9, pp. 1006-1013, 2006.

-
- [12] F. F. Ferreira, E. Granado, W. Carvalho Jr, S. W. Kycia, D. Bruno i R. Droppa Jr, »X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba₂FeReO₆ double perovskite,« *Journal of Synchrotron Radiation*, svez. 13, br. 1, pp. 46-53, 2005.
- [13] C. N. R. Rao i G. V. S. Rao, Transition Metal Oxides, National Bureau of Standards, 1974.
- [14] D. P. F. H. Brown i F. Odell, »The Zirconia-Yttria System,« *Journal of The Electrochemical Society*, svez. 89, br. 9, pp. 356-362, 1951.
- [15] S. E. Hoosain, The Sintering and Optimization of Stabilised Zirconia, Johannesburg: University of Witwatersrand, 2010.
- [16] Denry, I. Kelly, J. R., »State of the art of zirconia for dental applications,« *Dental Materials*, svez. 24, pp. 299-307, 2008.
- [17] K. Obal, Z. Pedzich, T. Brylewski i M. Rekas, »Modification of Yttria-doped Tetragonal Zirconia Polycrystal Ceramics,« *International Journal of Electrochemical Science*, svez. 7, pp. 6831-6845, 2012.
- [18] E. Drożdż, J. Wyrwa, K. Schneider i M. Rekas, »Electrical properties of silica-doped 3 mol% yttria stabilized tetragonal zirconia,« *J Mater Sci*, svez. 52, pp. 674-685, 2017.
- [19] Y. Hemberger, N. Wichtner, C. Berthold i K. G. Nickel, »Quantification of Yttria in Stabilized Zirconia by Raman Spectroscopy,« *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, svez. 13, br. 1, pp. 116-124, 2016.
- [20] G. Kaur, Solid Oxide Fuel Cell Components, Switzerland: Springer, 2016.
- [21] »BruxZir® Full-Strength vs. BruxZir® Anterior – Choosing Between Transformation Toughening and Light Transmission,« Glidewell Laboratories, [Mrežno]. Available: <http://glidewell.com/education/chairside-dental-magazine/volume-11-issue-3/bruxzir-full-strength-vs-anterior>. [Pokušaj pristupa rujan 2017].
- [22] S. Vatansever, F. ÖKSÜZÖMER, S. NACI KOÇ, M. Somer, H. DELİGÖZ i M. A. GÜRKAYNAK, »Fabrication of yttria stabilized zirconia nanoparticles by the reverse microemulsion method for SOFC applications,« *Materials Science*, svez. 28, br. 1, pp. 85-91, 2010.
- [23] A. Zarkov, A. Stanulis i J. Sakaliuniene, »On the synthesis of yttria-stabilized zirconia: a comparative study,« *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, svez. 76,
-

-
- br. 2, p. 309–319, 2015.
- [24] G. Dell' Agli i G. Mascolo, »Hydrothermal synthesis of ZrO₂-Y₂O₃ solid solutions at low temperature,« *Journal of the European Ceramic Society*, svez. 20, pp. 139-145, 2000.
- [25] T. Tsukada, S. Venigalla, A. A. Morrone i J. H. Adair, »Low-Temperature Hydrothermal Synthesis of Yttrium-Doped Zirconia Powders,« *Journal of the American Ceramic Society*, svez. 82, br. 5, pp. 1169-1174, 1999.
- [26] »Preparation of a Nanoscale/SOFC-Grade Yttria-Stabilized Zirconia Material: A Quasi-Optimization of the Hydrothermal Coprecipitation Process«.
- [27] V. Tsukrenko, E. Dudnik i A. Shevchenko, »Nanocrystalline zirconia based powders synthesizes by hydrothermal method,« *Processing and Application of Ceramics*, svez. 6, br. 3, pp. 151-157, 2012.
- [28] K. Byrappa i M. Haber, *Handbook of Hydrothermal Technology*, William Andrew, 2002.
- [29] »Ramanovo raspršenje svjetlosti u svijetu nanočestica,« Institut Ruđer Bošković, [Mrežno]. Available: <http://www.irb.hr/Dogadanja/Na-Institutu/Otvoreni-dani-IRB-a/Ruta-A/Ramanovo-rasprsenje-svjetlosti-u-svijetu-nanocestica>. [Pokušaj pristupa 13 kolovoz 2017.].
- [30] »Ramanova spektroskopija,« Hrvatska enciklopedija, [Mrežno]. Available: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=51728>. [Pokušaj pristupa 13 kolovoz 2017.].
- [31] G. Štefanić, *Kemijska i strukturna svojstva ZrO₂ i sustava ZrO₂-M₂O₃, M=Al, Fe i Cr*, Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, 1997.

7 Prilozi

7.1 Popis tablica

Tablica 1. Kristalne faze cirkonijevog dioksida	2
Tablica 2. Kristalografske značajke polimorfnih struktura ZrO_2	2
Tablica 3. Kristalografske značajke strukture Y_2O_3	7
Tablica 4. Mehanička svojstva raznih tipova cirkonijske keramike.....	9
Tablica 5. Pripremljeni uzorci i njihov sastav	18
Tablica 6. Raman aktivne frekvencije normalnih načina vibriranja rešetka polimorfa ZrO_2	22
Tablica 7. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzoraka pripremljenih kristalizacijom čvrstog stanja (žarenjem do 1000 °C) amorfnih prekursora koprecipitiranih iz vodenih otopina s različitim Y/Zr udjelom	25
Tablica 8. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzoraka dobivenih hidrotermalnom kristalizacijom vodenih suspenzija s različitim udjelima Y/Zr	39
Tablica 9. Vrijednosti parametara jediničnih ćelija ZrO_2 čvrstih otopina dobivenih nakon žarenja pri 1000 °C.....	44
Tablica 10. Vrijednosti parametara jediničnih ćelija čvrstih otopina ZrO_2 dobivenih hidrotermalnom kristalizacijom.....	45
Tablica 11. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY1 – 1000.....	65
Tablica 12. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY3 – 1000.....	66
Tablica 13. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY10 – 1000.....	67
Tablica 14. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY20 – 1000.....	67
Tablica 15. Rezultati mjerenja veličine čestica uzorka ZY97 – 1000.....	68

7.2 Popis slika

Slika 1. Shematski prikaz faznih promjena cirkonijevog dioksida	3
Slika 2. Jedinična ćelija monoklinskog ZrO_2	4
Slika 3. Jedinična ćelija tetragonskog ZrO_2	5
Slika 4. Kubična faza ZrO_2	6
Slika 5. Razlika u geometriji između tetragonske i kubične strukture	6
Slika 6. Jedinična ćelija Y_2O_3	7
Slika 7. Struktura itrijem stabiliziranog cirkonijeva dioksida	10
Slika 8. Mehanizam transformacijskog povećanja žilavosti	11
Slika 9. Autoklav korišten za hidrotermalni tretman.....	19
Slika 10. Rendgenski difraktometarpraha APD 2000 proizvođača ItalStructures	20
Slika 11. Ramanov spektrometar <i>Jobin-Yvon T64000</i>	21
Slika 12. Pretražni elektronski mikroskop Jeol <i>Jeol JSM-7000F</i>	23
Slika 13. Diferencijalni pretražni kalorimetar <i>Perkin-Elmer DSC</i> , model 7	23
Slika 14. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY0 žarenog pri 400 °C	26
Slika 15. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY0 žarenog pri 600 °C	26
Slika 16. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY0 žarenog pri 800 °C	27
Slika 17. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY0 žarenog pri 1000 °C	27
Slika 18. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY1 žarenog pri 400 °C	27
Slika 19. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY1 žarenog pri 600 °C	28
Slika 20. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY1 žarenog pri 800 °C	28
Slika 21. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY1 žarenog pri 1000 °C	28
Slika 22. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY3 žarenog pri 600 °C	29
Slika 23. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY3 žarenog pri 800 °C	29
Slika 24. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY3 žarenog pri 1000°C	29
Slika 25. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY3 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom	30
Slika 26. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY5 žarenog pri 600 °C	30
Slika 27. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY5 žarenog pri 800 °C	30
Slika 28. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY5 žarenog pri 1000°C s dodanim Si standardom	31
Slika 29. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY10 žarenog pri 600 °C	31

Slika 30. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY10 žarenog pri 800 °C	31
Slika 31. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY10 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom	32
Slika 32. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY20 žarenog pri 600 °C	32
Slika 33. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY20 žarenog pri 800 °C	32
Slika 34. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY20 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom	33
Slika 35. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY30 žarenog pri 600 °C	33
Slika 36. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY30 žarenog pri 800 °C	33
Slika 37. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorka ZY30 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom	34
Slika 38. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY40 žarenog pri 800 °C	34
Slika 39. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY40 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom	34
Slika 40. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY50 žarenog pri 600 °C	35
Slika 41. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY50 žarenog pri 800 °C	35
Slika 42. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY50 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom	35
Slika 43. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorka ZY60 žarenog pri 600 °C	36
Slika 44. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY60 žarenog pri 800 °C	36
Slika 45. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY60 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom	36
Slika 46. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY70 žarenog pri 1000 °C	37
Slika 47. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY80 žarenog pri 1000 °C	37
Slika 48. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY90 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom	37
Slika 49. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja uzorka ZY100 žarenog pri 1000 °C s dodanim Si standardom	38
Slika 50. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY0a	40
Slika 51. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY1a	40
Slika 52. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY3a s dodanim Si standardom	41
Slika 53. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY5a s dodanim Si standardom	41

Slika 54. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY10a s dodanim Si standardom	41
Slika 55. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY20a s dodanim Si standardom	42
Slika 56. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY30a s dodanim Si standardom	42
Slika 57. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY40a s dodanim Si standardom	42
Slika 58. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja hidrotermalno tretiranog uzorka ZY50a s dodanim Si standardom	43
Slika 59. Grafički prikaz parametra t -ZrO ₂ kristalne rešetke kao funkcije molarnog udjela YO _{1.5}	46
Slika 60. Grafički prikaz ovisnosti volumena jedinične ćelije kao funkcije molarnog udjela YO _{1.5}	47
Slika 61. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY0 žarenog pri 800 °C i 1000 °C	48
Slika 62. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY1 žarenog pri 600, 800 i 1000 °C	49
Slika 63. Ramanov spektar hidrotermalno tretiranog uzorka ZY1a	49
Slika 64. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY3 žarenog pri 400, 600, 800 i 1000 °C	50
Slika 65. Ramanov spektar hidrotermalno tretiranog uzorka ZY3a	50
Slika 66. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY5 žarenog pri 600, 800 i 1000 °C	51
Slika 67. Ramanov spektar hidrotermalno tretiranog uzorka ZY5a	51
Slika 68. Usporedba Ramanovih spektara uzorka ZY10 žarenog pri 800 i 1000 °C	52
Slika 69. Ramanov spektar hidrotermalno tretiranog uzorka ZY10a	52
Slika 70. Usporedba Ramanovih spektara ZY20 žarenih uzoraka te hidrotermalno pripremljenog ZY20a uzorka	53
Slika 71. SEM mikrografije uzorka ZY0 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju	54
Slika 72. SEM mikrografije uzorka ZY1 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju	54
Slika 73. SEM mikrografije uzorka ZY3 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju	55
Slika 74. SEM mikrografije uzorka ZY5 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju	55
Slika 75. SEM mikrografije uzorka ZY10 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju ..	55
Slika 76. SEM mikrografije uzorka ZY20 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju ..	56
Slika 77. SEM mikrografija uzorka ZY30 žarenog na 1000 °C	56
Slika 78. SEM mikrografija uzorka ZY40 žarenog na 1000 °C	57

Slika 79. SEM mikrografija uzorka ZY50 žarenog na 800 °C	57
Slika 80. SEM mikrografije uzorka ZY60 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju..	57
Slika 81. SEM mikrografije uzorka ZY70 žarenog na 1000 °C	58
Slika 82. SEM mikrografije uzorka ZY80 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju..	58
Slika 83. SEM mikrografija uzorka ZY90 žarenog na 1000 °C	58
Slika 84. SEM mikrografija uzorka ZY95 žarenog na 1000 °C	59
Slika 85. SEM mikrografije uzorka ZY97 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju..	59
Slika 86. SEM mikrografije uzorka ZY99 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju..	60
Slika 87. SEM mikrografije uzorka ZY100 žarenog na 1000 °C pri različitom povećanju	60
Slika 88. SEM mikrografije uzorka ZY1a pri različitom povećanju.....	61
Slika 89. SEM mikrografije uzorka ZY3a pri različitom povećanju.....	61
Slika 90. SEM mikrografije uzorka ZY5a pri različitom povećanju.....	62
Slika 91. SEM mikrografije uzorka ZY10a pri različitom povećanju.....	62
Slika 92. SEM mikrografije uzorka ZY20a pri različitom povećanju.....	62
Slika 93- SEM mikrografije uzorka ZY50a pri različitom povećanju	63
Slika 94. SEM mikrografije uzorka ZY60a pri različitom povećanju.....	63
Slika 95. SEM mikrografije uzorka ZY70a pri različitim povećanjima.....	64
Slika 96. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY1 žarenog na 1000 °C.....	65
Slika 97. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY3 žarenog na 1000 °C.....	66
Slika 98. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY10 žarenog na 1000 °C.....	66
Slika 99. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY20 žarenog na 1000 °C.....	67
Slika 100. Raspodjela veličine čestica uzorka ZY97 žarenog na 1000 °C.....	68
Slika 101. Rezultati DSC analize amorfnih prekursora uzoraka s molarnim udjelom YO _{1,5} od 0 do 20 %	69

